

DAS SCHEINBARE MOLVOLUMEN
VON
HYDROXYLGRUPPEN ENTHALTENDEN
NICHTELEKTROLYTEN
IN
VERDÜNNTEN WÄßRIGEN LÖSUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Thomas Springer
aus Berlin
1907.3
D 188





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546607_0045

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33
Tel. 831 40 25

DAS SCHEINBARE MOLVOLUMEN
VON
HYDROXYLGRUPPEN ENTHALTENDEN NICHELEKTROLYTEN
IN
VERDÜNNTEN WÄßRIGEN LÖSUNGEN

Inaugural – Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Thomas Springer
aus Berlin

1. Gutachter: Prof.Dr.Dr. Günther Wiese

2. Gutachter: Prof.Dr. Günter Marx

Tag der mündlichen Prüfung:

8 1. MRZ. 1983

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Formelzeichen und Abkürzungen	9
1. Einleitung	15
1.1 Das scheinbare Molvolumen in binären Systemen	15
1.1.1 Definition des partiellen und scheinbaren Molvolumens	15
1.1.2 Das scheinbare Molvolumen von Elektrolyten	16
1.1.3 Das scheinbare Molvolumen von Nicht-elektrolyten	17
1.2 Das scheinbare Molvolumen in ternären Systemen	19
1.2.1 Systeme mit Elektrolyten	19
1.2.2 Systeme mit Nichtelektrolyten	21
1.3 Zielsetzung	24
2. Dilatometrische Meßtechnik	26
2.1 Das Dilatometer	26
2.1.1 Prinzip	26
2.1.2 Beschreibung	27
2.1.3 Temperierung	32
2.1.4 Eichung	34
2.1.4.1 Nullvolumen V_0	34
2.1.4.2 Zugabe pro Umdrehung und 1:1-Mischungspunkt	34
2.1.4.3 Wasser-Wasser-Messung und Reproduzierbarkeit des 1:1-Mischungspunktes	35
2.2 Die Kapillaren	36

	Seite
2.3	Die Lösungen 38
2.4	Die Problematik der Meßgenauigkeit dilato- metrischer Messungen 39
2.4.1	Die Problematik der Meßgenauigkeit in vorangegangenen Arbeiten 39
2.4.2	Die Problematik der Meßgenauigkeit in der vorliegenden Arbeit 41
2.5	Die optoelektronische Meßeinrichtung 45
2.5.1	Prinzip 45
2.5.2	Grundlegender Aufbau 46
2.5.3	Prüfung der Meßgenauigkeit 49
2.5.3.1	Die statistische Schwankung eines Meßwertes 49
2.5.3.2	Die Proportionalität zwischen Volumen- und Spannungsänderung 50
2.5.4	Einzelne Teile 51
2.5.4.1	Meßwertaufnehmer 52
2.5.4.1-1	Allgemeine Bemerkungen 52
2.5.4.1-2	Beschreibung der Teile des Meßwertaufnehmers 53
2.5.4.1-2.1	Kapillare 53
2.5.4.1-2.2	Sender 56
2.5.4.1-2.3	Empfänger 58
2.5.4.1-2.4	Stativ 58
2.5.4.1-3	Anordnung der Teile des Meßwertaufnehmers 59
2.5.4.1-4	Temperatureinflüsse auf den Meßwertaufnehmer 65
2.5.4.2	Meßverstärker 65
2.5.4.2-1	Allgemeine Bemerkungen 65
2.5.4.2-2	Temperatureinflüsse 66
2.5.4.2-3	Einfluß von Wechselspannungsschwankungen 67
2.5.5	Eichung 68
2.6	Die Automation des dilatometrischen Meßvorganges 71
2.6.1	Prinzipielles 71
2.6.2	Teile der Automation 73

	Seite
2.6.2.1	Motor und Getriebe 73
2.6.2.2	Teleprint-Terminal 73
2.6.2.3	Schreiber 74
2.6.2.4	Datentransfereinheit 74
2.6.2.5	Zentrale Steuereinheit 76
2.6.2.5-1	Allgemeines 76
2.6.2.5-2	Dateneingabe 77
2.6.2.5-3	Funktionen 78
2.6.3	Programmablauf 79
2.7	Die Meßgenauigkeit der optoelektronisch registrierten, vollautomatisch gesteuerten dilatometrischen Messung 81
3.	Das scheinbare Molvolumen von Nichteletkroyten in binären Systemen 84
3.1	Verdünnungsmessungen 84
3.1.1	Prinzipielles 84
3.1.2	Arten der Verdünnungsmessungen 84
3.1.3	Auswertung der Verdünnungsmessungen 85
3.1.3.1	Das "relative" scheinbare Molvolumen ϕ 85
3.1.3.2	Das "absolute" scheinbare Molvolumen ϕ 86
3.2	Die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens 88
3.2.1	Allgemeines 88
3.2.1.1	Auswahl der untersuchten Verbindungen 88
3.2.1.2	Vermessene Konzentrationsbereiche 88
3.2.1.3	Prinzipieller Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von Nichteletkroyten in verdünnten Lösungen 90
3.2.2	Das scheinbare Molvolumen ϕ_0 bei unendlicher Verdünnung 93
3.2.2.1	Prinzip der Ermittlung 93
3.2.2.2	Meßergebnisse 94
3.2.2.3	Quantitativer Zusammenhang zwischen ϕ_0 und der Molekülzusammensetzung 97

	Seite
3.2.2.3-1	Zusammenhang zwischen Φ_0 und der Anzahl Z der Kohlenstoffatome einer Verbindung 97
3.2.2.3-2	Auswertung der Funktion $\Phi_0 = f(Z)$ 99
3.2.2.3-3	Schlußfolgerungen aus dem Zusammenhang zwischen Φ_0 und der Molekülzusammensetzung 102
3.2.3	Das scheinbare Molvolumen in verdünnten Lösungen 103
3.2.3.1	Meßergebnisse und ihre Auswertung 103
3.2.3.1-1	Der b_v -Koeffizient 103
3.2.3.1-2	Experimentelle Ermittlung des b_v -Koeffizienten, Meßergebnisse und Gültigkeitsbereich des linearen Zusammenhanges zwischen Φ und c 104
3.2.3.1-3	Diskussion der Meßergebnisse 106
3.2.3.1-3.1	Negativer b_v -Koeffizient 106
3.2.3.1-3.2	Positiver b_v -Koeffizient 109
3.2.3.2	Quantitativer Zusammenhang zwischen dem b_v -Koeffizienten und der Molekülzusammensetzung 112
3.2.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse 118
4.	Das scheinbare Molvolumen von Nicht-elektrolyten in ternären Systemen 119
4.1	Grundlagen 119
4.1.1	Begriffsbestimmungen und Erläuterungen 119
4.1.1.1	b-Lösung 119
4.1.1.2	t-Lösung 119
4.1.1.3	Verdünnen 119
4.1.1.4	Mischen 120
4.1.1.4-1	Mischungsmolvolumen 120
4.1.1.4-2	Mischmessung 121
4.1.1.4-2.1	Definition 121
4.1.1.4-2.2	Auswertung 121
4.1.1.5	Ideale b-Lösung und ideale t-Lösung 123
4.1.2	Kreisprozeß für das Verdünnen einer t-Lösung 123
4.1.3	Überblick über die Messungen der ternären Systeme 127

	Seite
4.2	Abweichungen der t-Lösungen vom idealen Verhalten 129
4.2.1	Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens vom Mischungsverhältnis der Nichtelektrolyte 129
4.2.2	Abhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens von der Konzentration einer t-Lösung 130
4.2.2.1	Allgemeine Zusammenhänge 130
4.2.2.2	Methoden der Bestimmung 132
4.2.2.2-1	Indirekte Methode 132
4.2.2.2-1.1	Verwendung absoluter scheinbarer Molvolumen 132
4.2.2.2-1.2	Verwendung relativer scheinbarer Molvolumen 134
4.2.2.2-2	Direkte Methode 135
4.2.2.2-3	Vor- und Nachteile beider Methoden 136
4.2.2.3	Meßergebnisse 137
4.2.2.3-1	Vermessene Systeme 137
4.2.2.3-2	Graphische Darstellungen 137
4.2.2.4	Auswertung der Meßergebnisse 144
4.2.2.4-1	Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens bei niedrigen Konzentrationen 144
4.2.2.4-2	Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens bei höheren Konzentrationen 145
4.2.2.4-2.1	Systeme mit 2 hydrophilen und Systeme mit einer hydrophilen und einer hydrophoben Verbindung 145
4.2.2.4-2.2	Systeme mit 2 hydrophoben Verbindungen 145
4.2.3	Abhängigkeit des Mischungs- b_v -Koeffizienten von den Eigenschaften der Nichtelektrolyte 148
4.2.3.1	Allgemeine Zusammenhänge 148
4.2.3.1-1	Definition des Mischungs- b_v -Koeffizienten 148
4.2.3.1-2	Gültigkeitsbereich des linearen Zusammenhanges zwischen dem 1:1-Mischungsmolvolumen und der Konzentration 148
4.2.3.1-3	Interpretation des Mischungs- b_v -Koeffizienten 149
4.2.3.1-4	Ermittlung des Mischungs- b_v -Koeffizienten 150
4.2.3.1-5	Definition der Größen Δb_v und ΔH , in deren Abhängigkeit der Mischungs- b_v -Koeffizient überprüft wurde 151

	Seite
4.2.3.2	Meßergebnisse 152
4.2.3.3	Auswertung der Meßergebnisse 155
4.2.3.3-1	Ternäre Systeme mit 2 hydrophilen Nicht- elektrolyten 155
4.1.3.3-2	Ternäre Systeme mit 2 hydrophoben Nicht- elektrolyten 156
4.2.3.3-3	Ternäre Systeme mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Nichteletkrolyten 156
4.2.3.4	Resümee zur Abhängigkeit des Mischungs- b_v - Koeffizienten von den Eigenschaften der Nichteletkrolyte 157
5.	Zusammenfassung 160
6.	Literaturverzeichnis 168
7.	Anhang 174

Formelzeichen und Abkürzungen

a	Steigung der Gleichung (19)
A, B	Substanz A, B
b_v	b_v -Koeffizient
$b_{v,A}$	b_v -Koeffizient der Substanz A
Δb_v	Gemäß Gl.(42) definierte Differenz zwischen 2 b_v -Koeffizienten
$(b_v)_M$	Mischungs- b_v -Koeffizient
c	Konzentration [mol/l]
c_0	Konzentration der bei einer dilatometrischen Messung verwendeten Stammlösung
c_i	Konzentration im Reaktionsraum des Dilatometers bei der i -ten Spindelumdrehung
c_{min}	Diejenige Konzentration, unterhalb der — aufgrund der Meßungenauigkeit — kein eindeutiger Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens mehr angegeben werden kann.
$c_{lin,max}$	Höchste Konzentration, bis zu der ein linearer Zusammenhang zwischen dem scheinbaren Molvolumen und der Konzentration einer Substanz gefunden wurde.
d	Dichte [g/ml]
d_W	Dichte des Wassers bei 25 °C
d_{c_0}	Dichte der Stammlösung (Konzentration c_0)
D	Abweichung von der Young-Regel [ml/mol]
E	Elektrolyt
G	Länge der gesamten Meßstrecke des optoelektronischen Meßwertaufnehmers



h	Hydrophobe Tendenz einer Substanz
H	Gemäß Gl.(20) definierter Hydrophober Charakter einer Substanz
ΔH	Gemäß Gl(43) definierte Differenz zwischen 2 Hydrophoben Charakteren H
i	Anzahl der Methylgruppen einer Substanz
I	Anzahl der hydroxylgruppenfreien C-Atome einer Substanz
J	Anzahl der OH-Gruppen einer Substanz
k	Anzahl der Komponenten in einer Mischung
K	Zugabe pro Umdrehung des Dilatometers [ml/U]
KE	Abstand zwischen Meßkapillare und Meßelement [mm]
L	Länge der " linearen Meßstrecke " des optoelektronischen Meßwertaufnehmers [mm]
m	Molalität [mol/kg]
M	Molmasse [g/mol]
n	Stoffmenge [mol]
n_A	Stoffmenge der Substanz A
NE	Nichtelektrolyt
p	Druck
Q	Eichquotient der optoelektronischen Meßeinrichtung [ml/Volt]
Q_a	Eichquotient für Volumenabnahme
Q_z	Eichquotient für Volumenzunahme
r^2	Korrelationskoeffizient nach Pearson
R	Residualstreuung
s	Am Meßverstärkerausgang angezeigter Spannungswert (" Meßwert ") [Volt]

Δs	Differenz zwischen 2 Meßwerten
δs	Abweichung eines Meßwertes s von der Eichgeraden [Volt]
s_0	Um die Abweichung δs von der Eichgeraden korrigierter Meßwert bei der Spindelumdrehung Null des Dilatome- ters
s_i	Um die Abweichung δs von der Eichgeraden korrigierter Meßwert bei der i -ten Spindelumdrehung des Dilato- meters
$s_{1:1}$	Um die Abweichung δs von der Eichgeraden korrigierter Meßwert am 1:1-Mischungspunkt (134,75 Spindelum- drehungen)
s_{voll}	Meßwert bei vollständig mit Flüssigkeit gefüllter Kapillare
$s_{\text{leer},t}$	Meßwert bei entleerter, getrockneter Kapillare
$s_{\text{leer},f}$	Meßwert bei entleerter Kapillare mit Flüssigkeits- film an der inneren Glaswand
S	Um die Abweichung δs von der Eichgeraden <u>und</u> um die Wasser-Wasser-Messung des Dilatometers korrigierter Meßwert [Volt]
S_0	Meßwert S bei der Spindelumdrehung Null des Dilato- meters
S_i	Meßwert S bei der i -ten Spindelumdrehung des Dilato- meters
$S_{1:1}$	Meßwert S am 1:1-Mischungspunkt
ΔS_i	$(S_i - S_0)$
$\Delta S_{1:1}$	$(S_{1:1} - S_0)$
SK	Abstand zwischen Sender und Meßkapillare [cm]
T	Temperatur

U_i	i-te Umdrehung der Dilatometerspindel
$U_{\max}$	maximale Umdrehung der Dilatometerspindel
$U_{1:1}$	Die dem 1:1-Mischungspunkt entsprechende Umdrehung der Dilatometerspindel
ΔU_i	i-tes Umdrehungsintervall der Dilatometerspindel
$U_{m,i}$	Der zentralen Steuereinheit eingegebene Umdrehungszahlen, durch welche die Reihenfolge der Umdrehungsintervalle ΔU_i geregelt wird.
v	Volumen [ml]
Δv	Volumenänderung [ml]
Δv_a	Volumenabnahme
Δv_z	Volumenzunahme
Δv_{Dil}	Volumenänderung bei einer Wasser-Wasser-Messung des Dilatometers [ml/U] oder [Volt/U]
$\Delta v_{\text{Dil},1:1}$	Volumenänderung am 1:1-Mischungspunkt bei einer Wasser-Wasser-Messung des Dilatometers
$\Delta v_{m,c}$	Volumenänderung beim Mischen zweier b-Lösungen verschiedener Substanzen der gleichen Konzentration c, wobei eine t-Lösung beliebiger Zusammensetzung entsteht [ml]
V	Molvolumen [ml/mol]
V_i	Molvolumen der Komponente i einer Mischung
$V_{m,c}$	Mischungsmolvolumen beim Mischen zweier b-Lösungen verschiedener Substanzen der gleichen Konzentration c, wobei eine t-Lösung beliebiger Zusammensetzung entsteht [ml/mol].
$V_{m,0}$	$V_{m,c}$ bei der Konzentration $c = 0$
$V_{m,c,i}$	$V_{m,c}$ bei der i-ten Spindelumdrehung des Dilatometers

V_M	Mischungsmolvolumen beim Mischen zweier b-Lösungen verschiedener Substanzen der gleichen Konzentration c , wobei eine t-Lösung der Zusammensetzung $X_A = X_B = 1/2$ entsteht (1:1-Mischungsmolvolumen).
$V_{\text{part},i}$	Partielles Molvolumen der Substanz i
V_W	Molvolumen des Wassers
V_0	Nullvolumen des Dilatometers [ml]
W	Index für Wasser
X	Molenbruch
$X_{A,i}$	Molenbruch der Substanz A bei der i -ten Spindelumdrehung des Dilatometers
Y	Ionenstärke
Z	Zahl der Kohlenstoffatome einer Substanz
α	Winkel zwischen der mechanischen Achse des IR-Senders und der direkten Verbindungslinie zwischen den Mitten der Sender- und Empfängerschiene
ϕ	" Absolutes " scheinbares Molvolumen [ml/mol]
ϕ_A	Absolutes scheinbares Molvolumen des Stoffes A
ϕ_i	Absolutes scheinbares Molvolumen eines Stoffes bei der Konzentration c_i
ϕ_{c_0}	Absolutes scheinbares Molvolumen eines Stoffes in der Stammlösung der Konzentration c_0
ϕ_0	Absolutes scheinbares Molvolumen bei unendlicher Verdünnung
$\Delta\phi_0$	ϕ_0 -Inkrement
ϕ_{00}	Größe der Gl.(19)
$\bar{\phi}$	Mittleres absolutes scheinbares Molvolumen

$\bar{\Phi}_{\text{real},c}$	Reales mittleres (absolutes) scheinbares Molvolumen in einer t-Lösung der Konzentration c mit beliebigem Mischungsverhältnis der gelösten Stoffe
$\bar{\Phi}_{\text{Real},c}$	Reales mittleres (absolutes) scheinbares Molvolumen in einer 1:1-t-Lösung der Konzentration c
$\bar{\Phi}_{\text{ideal},c}$ und $\bar{\Phi}_{\text{Ideal},c}$	Analog $\bar{\Phi}_{\text{real},c}$ und $\bar{\Phi}_{\text{Real},c}$, jedoch unter der Voraussetzung idealen Verhaltens.
ϕ	" Relatives " scheinbares Molvolumen [ml/mol] (scheinbares Molvolumen eines Stoffes bezogen auf das willkürlich gleich Null gesetzte scheinbare Molvolumen in der bei der Verdünnungsmessung verwendeten Stammlösung)
$\phi_i, \phi_{c_0},$ $\phi_0, \bar{\phi}$	Den absoluten Größen Φ analog, jedoch auf das willkürlich gleich Null gesetzte scheinbare Molvolumen in der bei der Verdünnungsmessung verwendeten Stammlösung bezogen (" relativ ").

1. Einleitung

1.1 Das scheinbare Molvolumen in binären Systemen

1.1.1 Definition des partiellen und scheinbaren Molvolumens

Für das Gesamtvolumen v einer aus k Komponenten bestehenden idealen Mischung gilt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$v = \sum_1^k V_i n_i \quad , \quad (1)$$

wobei V_i das Molvolumen und n_i die Stoffmenge der Komponente i sind.

Für eine reale Mischung erhält man einen der Gleichung (1) analogen Ausdruck, wenn man — konstanten Druck p und konstante Temperatur T vorausgesetzt — die Volumenänderung dv als vollständiges Differential der variablen Stoffmengen n_i darstellt:

$$dv = \sum_1^k \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad . \quad (2)$$

Dabei hängen die partiellen Ableitungen $\partial v / \partial n_i$ lediglich vom Stoffmengenverhältnis aller Komponenten ab. Beim Erzeugen einer Mischung mit dem Gesamtvolumen v bleiben die Quotienten $\partial v / \partial n_i$ also dann konstant, wenn alle Komponenten in solch kleinen Mengen zusammengefügt werden, daß sich ihr Stoffmengenverhältnis während des gesamten Herstellungsvorganges der Mischung nicht ändert und damit stets ebenso groß ist wie das Stoffmengenverhältnis in der fertigen Mischung. Unter dieser Voraussetzung ergibt die Integration der Gleichung (2):

$$v = \sum_1^k v_{\text{part}, i} \cdot n_i \quad , \quad (3)$$

mit
$$v_{\text{part}, i} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad , \quad (4)$$

dem partiellen Molvolumen des Stoffes i [1].

Gibt man ein Mol eines Stoffes zu einer derart großen Menge einer Mischung, daß trotz dieser Zugabe die Konzentration der übrigen Komponenten praktisch konstant bleibt, dann entspricht die damit verbundene Volumenänderung also dem partiellen Molvolumen dieses Stoffes.

Experimentell einfacher zu handhaben ist das scheinbare Molvolumen. In einem binären System, bestehend aus n_2 Molen des gelösten Stoffes und n_1 Molen des Lösungsmittels, gilt für das scheinbare Molvolumen Φ_2 des gelösten Stoffes [2]

$$\Phi_2 = \frac{v - n_1 V_1}{n_2}, \quad (5)$$

wobei v das Gesamtvolumen der Lösung ist.

Differentiation der Gleichung (5) nach n_2 ergibt den Zusammenhang zwischen Φ_2 und $V_{\text{part},2}$:

$$V_{\text{part},2} = \Phi_2 + n_2 \cdot \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2} \quad (6)$$

Dabei ist $V_{\text{part},2} = \Phi_2$ bei n_2 gleich Null (unendliche Verdünnung).

1.1.2 Das scheinbare Molvolumen von Elektrolyten

Das scheinbare Molvolumen eines gelösten Stoffes hängt von seiner Konzentration c ab.

Die Debye-Hückel-Theorie liefert für diese Abhängigkeit in hochverdünnten Lösungen starker Elektrolyte

$$\Phi = \Phi_0 + S_v \cdot \sqrt{c} \quad , \quad (7)$$

bzw. für größere Elektrolytkonzentrationen (bis etwa 1 mol/l)

$$\Phi = \Phi_0 + S_v \cdot \sqrt{c} + b_v \cdot c \quad (8)$$

[3 bis 7].

Bei bekanntem Elektrolyttyp läßt sich S_v aus der Debye-Hückel-Theorie berechnen, während b_v eine empirische Größe darstellt [3, 8].

Untersuchungen über das scheinbare Molvolumen von Elektrolyten erfolgten in großem Umfang [6], bei Nichteлектроlyten dagegen wurden bisher nur wenige Ergebnisse erzielt.

1.1.3 Das scheinbare Molvolumen von Nichteлектроlyten

Die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von Nichteлектроlyten wird in verdünnten wäßrigen Lösungen allgemein durch folgende empirische Gleichung angegeben:

$$\Phi = \Phi_0 + b_v \cdot c \quad (9)$$

[9, 10, 11].

Φ_0 – das scheinbare Molvolumen bei unendlicher Verdünnung – wurde schon für eine relativ große Zahl von Nichteлектроlyten ermittelt, hauptsächlich mit dem Ziel, die Möglichkeit einer Berechnung von Φ_0 aus Moleküldaten zu prüfen [12 bis 17]. Da bei unendlicher Verdünnung die gelösten Teilchen so weit voneinander entfernt sind, daß sie praktisch keine Kräfte mehr aufeinander ausüben, spiegeln Φ_0 -Werte im wesentlichen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel wider.

Über b_v -Werte liegen dagegen wenig präzise Angaben vor [18 bis 23]. Schon gar nicht wurde ein zufriedenstellender quantitativer Zusammenhang zwischen dem b_v -Wert eines Nichteлектроlyten und seinen Moleküldaten gefunden.

Als Grund für die wenigen Veröffentlichungen von Nichteлектроlyt- b_v -Werten sind experimentelle Schwierigkeiten bei ihrer

Ermittlung anzusehen. Man erhält den b_v -Koeffizienten durch Messen des Volumeneffektes beim Verdünnen einer Nichtelektrolytlösung im niedrigen Konzentrationsbereich. Die hierbei auftretende Volumenänderung ist jedoch kleiner als bei der Lösung eines Elektrolyten gleicher Konzentration, da die für den Volumeneffekt in der Elektrolytlösung hauptsächlich verantwortlichen, relativ starken elektrostatischen Wechselwirkungskräfte bei der Nichtelektrolytlösung wegfallen:

Mit dem S_v -Koeffizienten von $1,87 [10^{-3} \cdot 1^{3/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}]$ eines in Wasser gelösten 1:1-Elektrolyten – des Elektrolyttyps mit dem niedrigsten S_v -Koeffizienten [6] – und einem b_v -Wert von z.B. $0,1 [10^{-3} \cdot 1^2 \cdot \text{mol}^{-2}]$ (Kaliumchlorid bei 25°C [6]) ergibt sich beim Verdünnen der 0,1 molaren Elektrolytlösung auf die Konzentration Null aus Gleichung (8) eine Volumenänderung von 0,60 ml/mol.

Das Verdünnen einer gleichkonzentrierten Lösung eines Nichtelektrolyten mit dem b_v -Koeffizienten $1,87 [10^{-3} \cdot 1^2 \cdot \text{mol}^{-2}]$ erzeugt jedoch nur ein Drittel dieser Volumenänderung (Gleichung 9). Dabei ist außerdem zu beachten, daß b_v -Koeffizienten von Nichtelektrolyten dem Betrag nach größtenteils unter 1,0 liegen, der Koeffizient 1,87 also schon einen außerordentlich hohen Wert darstellt (siehe Abschnitt 3 der vorliegenden Arbeit).

Die bei Nichtelektrolytlösungen auftretenden geringen Volumeneffekte bedingten bei der Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens eine erhebliche Streuung der Meßpunkte. Dadurch wurde häufig nur eine sehr grobe Ermittlung des b_v -Wertes eines Nichtelektrolyten erreicht, bzw. in den meisten Fällen sogar völlig unmöglich gemacht [13, 14, 15, 20, 24, 25, 26].

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, mit der kontinuierlich arbeitenden dilatometrischen Meßmethode – sie dient der

Erfassung von Volumenänderungen in Lösungen – b_v -Koeffizienten von Nichtelektrolyten so genau wie möglich zu bestimmen und einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem b_v -Wert eines Nichtelektrolyten und seinen Moleküleigenschaften zu finden.

Da im Unterschied zum Φ_0 -Wert die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens einer Verbindung im wesentlichen durch die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen untereinander bestimmt wird, könnte die Ermittlung von b_v -Koeffizienten außerdem zu einem besseren Verständnis dieser Wechselwirkungen in wäßrigen Nichtelektrolytlösungen beitragen.

1.2 Das scheinbare Molvolumen in ternären Systemen

1.2.1 Systeme mit Elektrolyten

Neben der Untersuchung der Volumeneigenschaften binärer Elektrolytlösungen galt vor allem aus Wasser und zwei verschiedenen Elektrolyten bestehenden ternären Systemen erhöhtes Interesse.

Diese ternären Systeme lassen sich übersichtlich behandeln, wenn man das Konzept des mittleren scheinbaren Molvolumens anwendet.

In einer Lösung, die aus Wasser (W) und den beiden Stoffen A und B besteht, wird das mittlere scheinbare Molvolumen $\bar{\Phi}$ der beiden gelösten Stoffe definiert als [27]:

$$\bar{\Phi} = \frac{v - n_W \cdot V_W}{n_A + n_B} \quad . \quad (10)$$

Hierbei ist v das Volumen des ternären Systemes, das n_W Mole Wasser, n_A Mole des gelösten Stoffes A und n_B Mole des gelösten Stoffes B enthält. V_W bezeichnet das Molvolumen des

reinen Wassers.

Basierend auf Untersuchungen von Wirth [28,29], Wirth-Collier [30] und Klotz und Eckert [31] stellten Young und Smith [27] folgende Beziehung für das mittlere scheinbare Molvolumen $\bar{\Phi}$ zweier in Wasser gelöster Elektrolyte auf (Young'sche Regel):

$$\bar{\Phi} = X_A \Phi_A + X_B \Phi_B \quad . \quad (11)$$

Φ_A bedeutet dabei das scheinbare Molvolumen des Elektrolyten A in einer binären Lösung, dessen Ionenstärke gleich der der ternären ist; X_A soll der Molenbruch der Verbindung A sein. (Entsprechendes gilt für den Elektrolyten B.)

Gleichung (11) besagt, daß das Mischen zweier binärer Elektrolytlösungen derselben Ionenstärke eine ternäre Lösung ergibt, deren Volumen genau die Summe der Volumen der binären Lösungen ist (ideales Verhalten).

Durch Gleichung (11) ließ sich das mittlere scheinbare Molvolumen einer Reihe von Elektrolyt-Elektrolyt-Mischungen sehr gut beschreiben, bei anderen Elektrolyt-Elektrolyt-Mischungen wiederum traten Abweichungen von dieser Beziehung auf [27]. Für das mittlere scheinbare Molvolumen dieser Systeme wurde die Young'sche Regel erweitert [27] gemäß

$$\bar{\Phi} = X_A \Phi_A + X_B \Phi_B + D \quad . \quad (12)$$

Das Korrekturglied D beinhaltet die Differenzen zwischen idealen und realen Verhältnissen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen und war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [29, 30, 32 bis 48].

Welles und Mitarbeiter [49,50] analysierten Elektrolyt-Elektrolyt-Mischungen in Harnstofflösungen als Lösungsmittel und bestätigten auch dafür die Gültigkeit der Young'schen Regel in ihrer erweiterten Form.

1.2.2 Systeme mit Nichtelektrolyten

Daß die erweiterte Young'sche Regel – allerdings in einer modifizierten Form – auch auf Elektrolyt-Nichtelektrolyt-Systeme (mit Bor- und Essigsäure als Nichtelektrolyten) anwendbar ist, zeigten Ward und Millero [51]:

$$\bar{\Phi} = X_E \Phi_E(Y) + X_{NE} \Phi_{NE}(\bar{c}) \quad (13)$$

$\Phi_E(Y)$ ist das scheinbare Molvolumen der binären wäßrigen Elektrolytlösung mit der Ionenstärke Y der ternären Lösung und $\Phi_{NE}(\bar{c})$ das scheinbare Molvolumen der binären wäßrigen Nichtelektrolytlösung bei der Gesamtkonzentration $\bar{c} = c_E + c_{NE}$ der ternären Lösung [51]. (Der Index E bedeutet Elektrolyt, NE – Nichtelektrolyt.)

Die Abweichungen zwischen den nach Gleichung (13) berechneten und den aus Dichtemessungen der ternären Systeme experimentell ermittelten mittleren scheinbaren Molvolumen $\bar{\Phi}$ betrugen $\pm 0,1$ ml/mol (etwa 0,5%) und wurden als Mischungsvolumen zwischen den binären Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen identifiziert. Eine direkte Messung dieser Mischungsvolumen erfolgte nicht.

Die von Ward und Millero modifizierte Young-Regel bestätigten Sangster und Mitarbeiter [52] auch für Elektrolyt-Nichtelektrolyt-Systeme mit Saccharose als Nichtelektrolyt.

Sangster [52] war es auch, der diese Regel analog auf die wäßrige Mischung zweier Nichtelektrolyte, nämlich Saccharose und Harnstoff, anwendete.

Das mittlere scheinbare Molvolumen dieses ternären Systems ließ sich mit guter Genauigkeit gemäß Gleichung (11) aus den Daten der binären Systeme berechnen, wenn die Gesamtkonzentration des ternären Systems berücksichtigt wurde:

In Gleichung (11) – angewendet auf die wäßrige Lösung zweier Nichtelektrolyte – ist Φ_A dann das scheinbare Molvolumen des Nichtelektrolyten A in einer binären Lösung,

deren Konzentration genauso groß ist wie die Gesamtkonzentration $\bar{c} = c_A + c_B$ der ternären Lösung (für die Komponente B gilt Analoges).

Neben den oben angegebenen sind weitere Untersuchungen zur Berechnung der Volumeneigenschaften ternärer wäßriger Nichteletkrolyt-Nichteletkrolyt-Systeme aus Daten der binären Lösungen nicht bekannt.

Man behandelte bisher ternäre wäßrige Systeme mit 2 Nichteletkrolyten bzw. einem Elektrolyten und Nichteletkrolyten lediglich als Lösungsmittelproblem. Dabei wurde das scheinbare Molvolumen des Stoffes A im gemischten Lösungsmittel (Wasser und Stoff B) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches untersucht, was zur Ermittlung von Transferfunktionen der Verbindung A von reinem Wasser zum gemischten Lösungsmittel führte [53 bis 59].

Sangster [52] gibt in seiner Arbeit für die Differenzen zwischen den nach Gleichung (11) unter Berücksichtigung der Gesamtmolaritäten berechneten mittleren scheinbaren Molvolumen und den aus Dichtemessungen des ternären Systems Saccharose-Harnstoff-Wasser experimentell ermittelten Werten 0,1 bis 0,7 ml/mol an und betrachtet sie im Rahmen der Meßgenauigkeit als vernachlässigbar klein.

Analysiert man diese Abweichungen — eine Diskussion derselben auf der Grundlage von Mischungsvolumen zwischen den binären Lösungen wurde vom Autor selbst nicht durchgeführt — dann fällt auf, daß die Abweichungen bei gegebenem Mischungsverhältnis zwischen Saccharose und Harnstoff mit steigender Konzentration abnehmen und damit eine umgekehrte Konzentrationsabhängigkeit wie bei Elektrolyt-Elektrolyt-Mischungen zeigen. Man kann jedoch erwarten, daß Abweichungen vom idealen Verhalten mit zunehmender V e r d ü n n u n g geringer werden, denn der Abstand und damit auch die gegenseitige Beeinflussung zwischen den gelösten Teilchen werden immer kleiner.

In der vorliegenden Arbeit soll daher außerdem geklärt werden, ob die von Sangster angegebenen Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen mittleren scheinbaren Molvolumen im System Saccharose-Harnstoff-Wasser lediglich auf experimentelle Fehler zurückzuführen sind und sich Nichtelektrolyt-Nichtelektrolyt-Mischungen bezüglich ihrer Volumeneigenschaften wirklich ideal verhalten.

In Vorversuchen zeigten mit äußerster Präzision durchgeführte dilatometrische Messungen wäßriger Lösungen der reinen Komponenten Saccharose und Harnstoff, des ternären Systems Wasser/Saccharose/Harnstoff sowie Messungen beim Mischen der binären Lösungen untereinander, daß sich dieses System *n i c h t* ideal verhält. Für sein mittleres scheinbares Molvolumen ist daher ein der Gleichung (12) entsprechender Ansatz zu formulieren. Das Korrekturglied D der Gleichung (12) ist bei unendlicher Verdünnung Null und wird — den Elektrolyt-Elektrolyt-Mischungen analog — mit steigender Konzentration größer. Dieses durch eigene Messungen gewonnene Ergebnis unterscheidet sich somit prinzipiell von dem von Sangster.

Nachdem für *e i n e* Nichtelektrolyt-Nichtelektrolyt-Mischung nichtideales Verhalten experimentell gesichert werden konnte, ist es zusätzliches Ziel dieser Arbeit, an Hand eines Systems von Modellsubstanzen die Abweichungen vom nichtidealen volumetrischen Verhalten von Nichtelektrolyt-Nichtelektrolyt-Mischungen systematisch zu analysieren. Damit soll nach einer Möglichkeit gesucht werden, die Volumeneigenschaften eines ternären Systemes und damit die Abweichungen D der Gleichung (12) exakt aus Daten der reinen Komponenten — zum Beispiel ihren b_v -Koeffizienten — vorherzusagen.

Beim System Saccharose/Harnstoff/Wasser wurden nur äußerst kleine Abweichungen vom idealen Verhalten gefunden.
(Für $c = 0,3$ mol/l z.B. betragen sie $0,05$ ml/mol bei einem

mittleren scheinbaren Molvolumen von 127,30 ml/mol einer Mischung im Verhältnis 1:1.)

Da für die verwendeten Modellsubstanzen — Alkohole mit maximal 6 Kohlenstoffatomen und maximal 6 Hydroxylgruppen sowie Saccharide — wegen ihrer großen chemischen Ähnlichkeit eher noch geringere Abweichungen zu erwarten waren, mußte zunächst die dilatometrische Meßtechnik erheblich verbessert werden. Dies konnte nur durch einen vollautomatisch arbeitenden, von individuellen Fehlern freien Meßvorgang erreicht werden.

1.3 Zielsetzung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

An einem System von Modellsubstanzen — Alkohole mit maximal 6 Kohlenstoffatomen und maximal 6 Hydroxylgruppen sowie Saccharide — soll die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von Nichtelektrolyten in binären und ternären Systemen mit Wasser als Lösungsmittel untersucht werden. Die b_v -Koeffizienten, die gemäß Gleichung (9) den in verdünnten (binären) Lösungen typischen linearen Zusammenhang zwischen den scheinbaren Molvolumen der Nichtelektrolyte und ihren Konzentrationen charakterisieren, werden experimentell ermittelt und ein Ansatz zu ihrer Berechnung aus Moleküleigenschaften vorgeschlagen.

Aus zwei in Wasser gelösten Nichtelektrolyten bestehende ternäre Systeme werden bezüglich ihres idealen Verhaltens analysiert. D.h., es wird überprüft, inwieweit sich Volumeneigenschaften dieser ternären Systeme additiv aus den Volumeneigenschaften der entsprechenden binären Systeme zusammensetzen. Außerdem wird untersucht, wie die hierbei gefundenen Abweichungen vom idealen Verhalten von den Mischungsverhältnissen, den Konzentrationen und Eigenschaften der Nichtelektro-

lyte abhängen.

Da Voruntersuchungen gezeigt haben, daß die zu vermessenden Volumenänderungen äußerst klein sind, und die Meßgenauigkeit der bisherigen dilatometrischen Messungen nicht ausreichte, um derartige Volumeneffekte zuverlässig zu bestimmen, ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Verbesserung der dilatometrischen Meßtechnik.

2. Dilatometrische Meßtechnik

2.1 Das Dilatometer

2.1.1 Prinzip

Die beim Vermischen zweier Flüssigkeiten auftretende Volumenänderung kann man mit einem sogenannten Dilatometer messen.

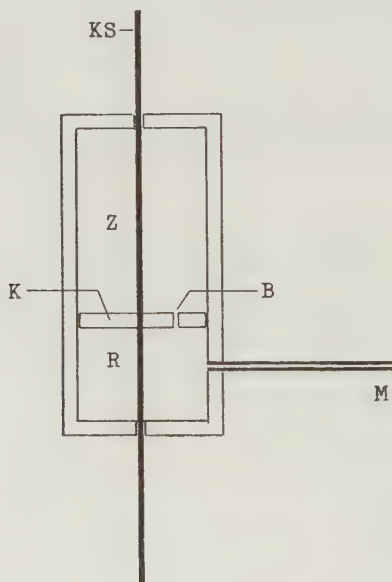


Abb.2-1 Schematischer Aufbau eines Dilatometers

Ein Dilatometer besteht aus einem beidseitig geschlossenen Zylinder, der durch einen mit einer feinen Bohrung B versehenen Kolben K in zwei Räume unterteilt ist (Abb.2-1).

Der Reaktionsraum R und ein Teil der mit ihm verbundenen Meßkapillare M werden mit "Vorlagelösung", der Raum Z wird mit "Zugabelösung" gefüllt. Verschiebt man den mit der Kolbenstange KS fest verbundenen Kolben nach oben, dann wird der Raum Z verkleinert, und es tritt Zugabelösung durch die Bohrung B in den Reaktionsraum. Das Gesamtvolumen im Dilatometer wird durch die Kolbenverschiebung nicht verändert. Daher bedingt eine Volumenänderung der beiden Lösungen aufgrund ihres Vermischens eine Meniskusverschiebung in der Kapillare M.

2.1.2 Beschreibung

Das für die Messungen in dieser Arbeit verwendete Dilatometer [60] besteht aus einem mit einem Temperiermantel umgebenen KPG-Zylinder (Abb. 2-2). An seinen Enden wird er von zwei Titanplatten abgeschlossen, die über drei Titanstangen fest zusammengepreßt werden. Dadurch ist ein absolut dichter Zusammenhalt des Dilatometers gewährleistet.

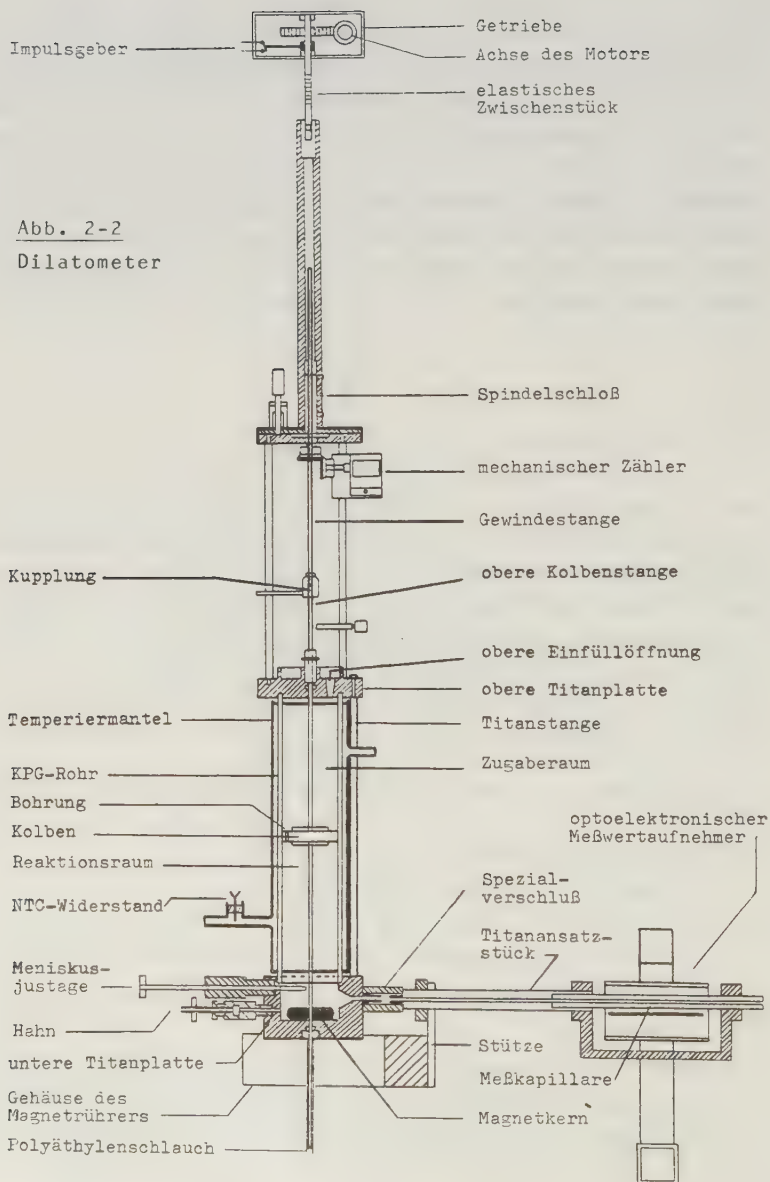
In den Titanplatten befinden sich die verschließbaren Einfüllöffnungen für die Flüssigkeiten.

In die untere, den Reaktionsraum abschließende Platte sind außerdem

- ein teflongedichteter Hahn,
- eine Meniskus-Justiervorrichtung und
- ein Ansatz mit einem Spezialverschluß für das zum optoelektronischen Meßwertaufnehmer gehörende Titanansatzstück der Meßkapillare

eingearbeitet.

Diese drei Teile stellen wesentliche Verbesserungen gegenüber dem früher verwendeten Dilatometer [60] dar. Sie sind in Abb.2-3 detailliert wiedergegeben und werden nachfolgend beschrieben.



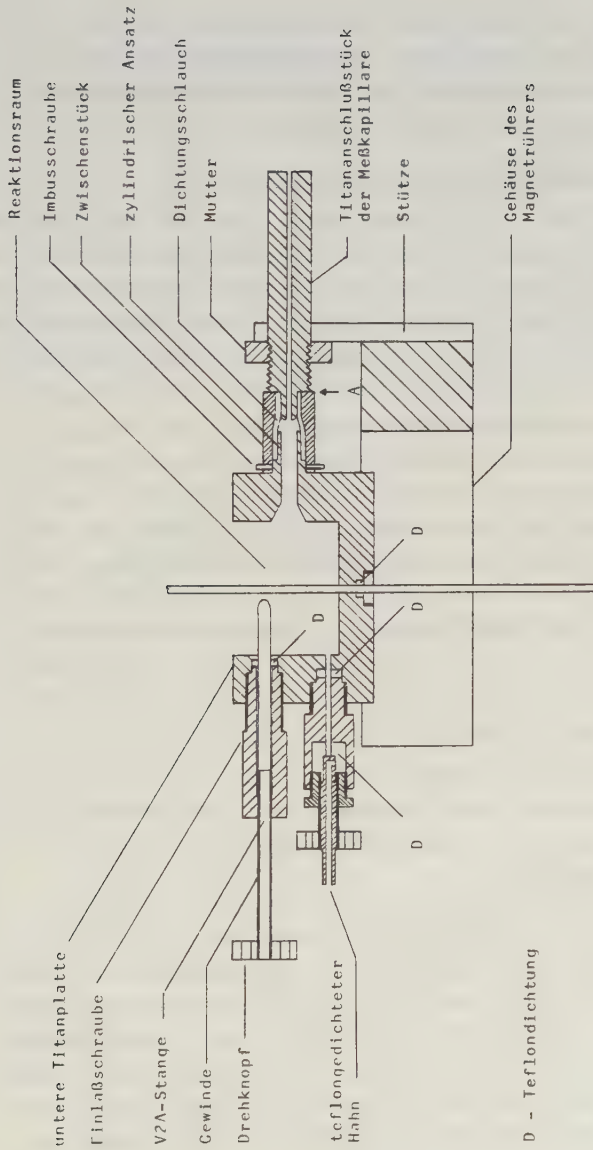


Abb. 2-3

Untere Titanplatte mit

- teflongedichtetem Hahn,
- Meniskus- Justiervorrichtung und
- Spezialverschluß für die Meßkapillare

D - Teflondichtung

1. Im Vergleich zu dem bisher verwendeten Dreiwegeflachhahn [60] besitzt der teflongedichtete Hahn den Vorteil geringerer Störanfälligkeit und zuverlässigerer Dichtigkeit auch bei länger dauernden Versuchen.
2. Die Meniskus-Justiervorrichtung besteht im wesentlichen aus einer V2A-Stange (3 mm Durchmesser). Sie ist über eine Einlaßschraube mit der unteren Titanplatte verbunden, führt durch eine teflongedichtete Bohrung derselben und ragt in den Reaktionsraum hinein. Ihr außerhalb des Dilatometers befindlicher Teil trägt ein Gewinde, welches von dem inneren Gewinde der Einlaßschraube umfaßt wird.

Dreht man die Stange um ihre eigene Achse, wird sie je nach Drehrichtung in den Reaktionsraum hinein- oder aus ihm herausbewegt. Dadurch verändert sich das Volumen des Reaktionsraumes. Bei vollständig mit Flüssigkeit gefülltem und verschlossenem Dilatometer läßt sich auf diese Weise der Meniskus in der Meßkapillare verschieben. Das ist notwendig, wenn vor einer Messung der Meniskus an eine definierte Stelle des optoelektronischen Meßwertaufnehmers (Abschnitt 2.5) gebracht werden soll, oder wenn der Meniskus den Meßbereich während einer Messung verläßt, diese jedoch fortgesetzt werden soll.

Bei einer maximalen Umdrehungszahl von ± 22 der Meniskusjustage ist eine Änderung des Dilatometervolumens von $\pm 0,07775$ ml möglich.

3. Früher wurde das aus Titan bestehende Endstück der Kapillare mit einem Luer-Lock-Verschluß am Dilatometer festgeschraubt [60]. Dabei kam an der Berührungsstelle Metall auf Metall zu liegen. Trotz Einfettens der Teile führte dies schon bei geringsten Beschädigungen des Kapillaransatzes zu Undichtigkeiten. Zwischen die Berührungsflächen gelegte Teflondichtungen hatten den Nachteil, durch den Luer-Lock-Verschluß unter starken Druck gesetzt zu werden.

Da Teflon in gewissen Grenzen plastisch ist, kam es während eines Experimentes wiederholt zu Kontraktionen des Dichtungsmaterials, was sich bei der Messung vor allem kleinster Volumeneffekte besonders störend auswirkte.

Der in Abb. 2-3 gezeigte Spezialverschluß besitzt diese Nachteile nicht:

Über den zylindrischen Ansatz des Dilatometers ist ein Polyäthylen-Dichtungsschlauch gezogen. Er wird von dem mit der Titanplatte fest verschraubten Zwischenstück leicht an den Zylinder gedrückt und reicht bis an das äußere Ende des Zwischenteils. Das Titananschlußstück der Meßkapillare steckt man in die Öffnung einer am Magnetrührergehäuse befestigten Stütze und schiebt es durch Drehen der auf dem Gewinde des Anschlußstückes befindlichen Mutter in das Innere des Dichtungsschlauches. Hoher Andruck des Kapillarteiles am Dilatometerzwischenstück (Berührungsfläche A) bewirkt einen außerordentlich guten mechanischen Zusammenhalt zwischen beiden, ohne daß eine Belastung des Dichtungsmaterials erfolgt.

Der Kolben des Dilatometers besteht aus einem Titankern mit einem dichtenden Teflonring, die Kolbenstange aus Titan. Diese ist oberhalb des KPG-Zylinders und seiner Abschlußplatte über eine Kupplung mit einer Gewindestange verbunden. Durch Drehen des Spindelschlusses (auf der Gewindestange befindliche Mutter, deren Abstand zum Zylinder konstant gehalten wird, Abb.2-2) läßt sich der Kolben definiert verschieben. Das Ausmaß dieser Verschiebung wird in Umdrehungen angegeben, welche sowohl von einem mechanischen als auch elektrischen Zähler angezeigt werden können. Die Drehung des Spindelschlusses erfolgt mit einem Motor. Zwischen beide ist ein Untersetzungsgetriebe geschaltet, in dem sich ein Impulsgeber zur elektrischen Registrierung der Dilatometerumdrehungen befindet.

Für eine gründliche Durchmischung der Reaktionslösung sorgt ein von einem Magnetprüher angetriebener Magnetkern. Ein Polyäthylenschlauch schützt die untere, außerhalb des Dilatometers befindliche Kolbenstange vor etwaigen Beschädigungen durch den Magnetprüher.

2.1.3 Temperierung

Die Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Flüssigkeit macht eine aufwendige Temperierung des Dilatometers notwendig. Da die Ablesegenauigkeit des optoelektronischen Meßwertnehmers $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ ml beträgt (Kap.2.5) und das Dilatometer ein Volumen von ca 100 ml hat, erfordert die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wassers [61] eine Temperaturkonstanz von $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ °C.

Diese Konstanz läßt sich folgendermaßen verwirklichen:

1. Das Dilatometer wird mit drei zusammenhängenden Colora-Ultrathermostaten temperiert. Bei einer vom Werk fest eingestellten Heizspannung von 220 V und Kühlung mit Leitungswasser haben diese Thermostate nur eine Regelgenauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ °C.

Die geforderte Konstanz erreicht man durch

- ein Hintereinanderschalten der 3 Thermostate,
- erhebliche Reduzierung der Heizspannungen und
- gestaffelte Badtemperaturen (23,20 , 24,400 und 25,0000 °C).

Die Kühl- und Heizamplituden des letzten Thermostaten (für das Dilatometer) sind dann so gering, daß sie die notwendige Temperaturkonstanz ermöglichen.

2. Thermoisoliermaterial schützt den Temperiermantel, die Stangen und Titanplatten des Dilatometers vor unerwünschten

und unkontrollierbaren Temperatureinwirkungen von außen.

3. Die ebenfalls von Thermoisoliermaterial umgebenen Schlauchverbindungen zwischen allen Teilen des Temperiersystems müssen so kurz wie möglich gehalten werden.
4. Das Dilatometer, der Magnetprüher und der optoelektronische Meßwertaufnehmer sind von einem doppelwandigen Styroporgehäuse umgeben (Abmessungen des Gehäuses: $46 \times 42 \times 62$ cm, Dicke der Styroporplatten: 1 und 2 cm, Wandstärke: 5 cm). Zwei große, an zusätzliche Thermostate angeschlossene, aus Kupferrohr bestehende Temperierspiralen halten die Lufttemperatur innerhalb des abgedichteten Raumes auf $25 \pm 0,01$ °C.

Diese Umgebungstemperierung wirkt sich nicht nur vorteilhaft auf die Temperaturkonstanz des Dilatometers aus, sondern verhindert vor allem, daß sich das Volumen des Zylinderraumes durch thermische Ausdehnung von Apparateilen, die aufgrund der konstruktiven Merkmale des Zweikammerdilatometers [60] nicht unmittelbar von Thermostatwasser umspült werden können, verändert.

5. Die Zimmertemperatur ist auf $25 \pm 0,2$ °C zu regeln.

Die genannten Maßnahmen ermöglichen eine Temperaturkonstanz des Dilatometers von $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$ °C.

Sie kann ständig nachgeprüft werden, und zwar mit einer hochempfindlichen Temperaturmeßeinrichtung [62], welche die Temperaturabhängigkeit eines NTC-Widerstandes — gemessen mit einer Wheatstone'schen Brücke — ausnutzt (Meßgenauigkeit: $\pm 0,00001$ °C).

Der als Meßfühler dienende NTC-Widerstand befindet sich — eingebettet in einem T-Rohr — unmittelbar am Eingang des Dilatometer-Temperiermantels (s. Abb. 2-2).

2.1.4 Eichung

Zur quantitativen Auswertung dilatometrischer Messungen werden folgende Apparatekonstanten benötigt:

2.1.4.1 Nullvolumen V_0

V_0 ist das Volumen des Reaktionsraumes bei der Umdrehung Null oder, anders ausgedrückt, das Volumen der Vorlagelösung vor dem Vermischen mit Zugabelösung.

Zur V_0 -Bestimmung wurde der getrocknete Reaktionsraum bis zum Kapillaransatz mit Hilfe einer Metrohm-Kolbenbürette E 274 mit entgastem, bidestilliertem Wasser gefüllt.

Aus 10 Einzelbestimmungen — die Meniskusjustage befand sich dabei in Mittelstellung — ergab sich folgender Wert:

$$V_0 = (47,618 \pm 0,001) \text{ ml.}$$

Bei Betätigung der Meniskusjustage wurde V_0 entsprechend korrigiert, und zwar um 0,00353 ml pro Umdrehung der Justage.

2.1.4.2 Zugabe pro Umdrehung und 1:1-Mischungspunkt

Zur Bestimmung desjenigen Volumens K an Zugabelösung, welches pro Spindelumdrehung in den Reaktionsraum gedrückt wird, muß zusätzlich zur V_0 -Bestimmung das Volumen des Reaktionsraumes bei der Umdrehung 100 gemessen werden. K ergibt sich dann als der hundertste Teil der Differenz zwischen dem Reaktionsraumvolumen bei Umdrehung 100 und dem Nullvolumen:

$$K = (0,35337 \pm 0,00003) \text{ ml/U.}$$

Vermischt man also zwei verschiedene Lösungen gleicher Konzentration, dann liegen sie im Mischungsverhältnis 1:1 vor — nach

$$V_0/K = 134,75 \text{ Umdrehungen ("1:1-Mischungspunkt").}$$

2.1.4.3 Wasser-Wasser-Messung und Reproduzierbarkeit des 1:1-Mischungspunktes

Die während einer dilatometrischen Messung als Meniskusverschiebung abgelesene Volumenänderung ist nur dann gleich der Volumenänderung aufgrund des Vermischens von Vorlage- und Zugabelösung, wenn bei einer Kolbenverschiebung von der Nullstellung bis zur maximal möglichen Umdrehung eines vollständig mit Wasser gefüllten Dilatometers ("Wasser-Wasser-Messung") keine Meniskusverschiebung beobachtet wird.

Dies ist aber nur dann der Fall, wenn der Innendurchmesser des KPG-Rohres und die Außendurchmesser der beiden Kolbenstangen exakt in ihrer gesamten Länge konstant sind. Da diese Voraussetzungen praktisch nicht voll erfüllt sind, tritt beim Verschieben des Kolbens — auch bei einer Wasser-Wasser-Messung — eine, wenn auch reproduzierbare, minimale Meniskusverschiebung auf. Diese Volumenänderung muß bei allen Messungen berücksichtigt und — da dilatometerspezifisch — für jedes Gerät bestimmt werden.

Bei den Wasser-Wasser-Messungen des in dieser Arbeit verwendeten Dilatometers wurde eine geringe Volumenzunahme festgestellt, da die untere Kolbenstange einen minimal größeren Durchmesser hatte als die obere. Die Folge einer solchen Durchmesserdifferenz ist ein linearer Zusammenhang zwischen Meniskusverschiebung und Spindelumdrehung.

5 Wasser-Wasser-Bestimmungen lieferten eine mittlere Volumenzunahme von

$$\Delta v_{\text{Dil}} = (1,81 \pm 0,01) \cdot 10^{-6} \text{ ml/U.}$$

Bei allen Messungen mit dem hier verwendeten Dilatometer tritt diese Volumenänderung unverändert auf. Ihre Reproduzierbarkeit ist damit ein Maß für die Güte dilatometrisch bestimmter Volumenänderungen.

Zahlreiche Versuche zeigten, daß die wesentliche Ursache für die in der Praxis auftretenden Unterschiede bei Wasser-Wasser-Messungen auf Temperaturschwankungen in unmittelbarer Umgebung des Dilatometers beruhen. Damit ist offensichtlich diese Größe der limitierende Faktor für die Meßgenauigkeit des Dilatometers, und es wurde ein besonderes Augenmerk auf dieses Problem gerichtet.

Ein überwiegender Teil der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen diente der Ermittlung molarer Mischungsvolumen. Da sich jene aus der beobachteten Volumenänderung am 1:1-Mischungspunkt ergeben, kommt der Reproduzierbarkeit gerade dieses Punktes eine besondere Bedeutung zu.

Vollautomatisch durchgeführte Wasser-Wasser-Messungen, deren Volumenänderungen optoelektronisch registriert wurden (Abschn. 2.5 bis 2.7), ergaben eine Reproduzierbarkeit des 1:1-Mischungspunktes von $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ ml.

2.2 Die Kapillaren

Die bei den Messungen dieser Arbeit auftretenden Volumenänderungen werden als Meniskusverschiebung in einer Meßkapillare registriert, das heißt, die Volumenmessung wird auf eine Längenmessung reduziert.

Je nach Meßmethode sind verschieden lange Kapillaren mit auch unterschiedlichen Innendurchmessern zu benutzen:

Für die optoelektronische Methode erwies sich eine kurze, nur 11 cm lange Kapillare mit 1,4 mm Innendurchmesser als am besten geeignet (Abschn. 2.5.4.1-2.1).

Die herkömmliche Methode — eine Meniskusverschiebung wird visuell abgelesen — erfordert jedoch aufgrund eines geringeren Auflösungsvermögens des Auges die Verwendung etwa 1 m langer Kapillaren mit entsprechend kleineren Durchmessern.

Die Eichung dieser "langen Kapillaren" wird nachfolgend beschrieben.

Dilatometrische Messungen sind entweder mit Volumenzu- (Δv_z) oder Volumenabnahmen (Δv_a) verbunden. Diese bedingen auch bei Verwendung ein- und derselben Meßkapillare und gleicher Volumenänderung ($\Delta v_z = -\Delta v_a$) eine unterschiedliche Verschiebung des Meniskus, da beim Zurückziehen der Flüssigkeit ein Flüssigkeitsfilm an der Kapillarwand haften bleibt und sich damit der Innendurchmesser dieser Kapillare entsprechend verkleinert. Deshalb werden für jede Meßkapillare zwei Innendurchmesser angegeben: der "trockene" für Volumenzunahmen und der "feuchte" für Volumenabnahmen.

Experimentell wurde der "trockene Durchmesser" aus der zum Füllen einer definierten Länge der Kapillare notwendigen Wassermenge bestimmt. Zur Ermittlung des "feuchten Durchmessers" wurde entsprechend Wasser aus der gefüllten Kapillare zurückgezogen.

Für die beiden verwendeten langen Kapillaren ergaben sich folgende Innendurchmesser:

Kapillare	Durchmesser [mm]	
	"trocken"	"feucht"
0,2	$0,19700 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$0,19604 \pm 7 \cdot 10^{-5}$
0,3	$0,30849 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$0,30803 \pm 7 \cdot 10^{-5}$

Während einer dilatometrischen Messung ist eine lange Kapillare schutzlos allen äußeren Temperatureinflüssen ausgesetzt. Wird ihr Meniskusstand abgelesen, so führt die Ausstrahlung von Körperwärme zu einer kurzfristigen Erwärmung der umgebenden Luft (um 0,4 bis 0,6 °C).

Dies macht sich besonders nachteilig bemerkbar:

Thermische Ausdehnungen der in der Kapillare befindlichen Flüssigkeit, des aus Titan bestehenden Ansatzstückes und des Kapillarglases — minimale Änderungen der Länge und des Innendurchmessers sind die Folge — bedingen nicht reproduzierbare Meniskusverschiebungen.

Messungen von 8 Stunden Dauer an den beiden zu 3/4 mit Wasser gefüllten, nicht mit dem Dilatometer verbundenen, jedoch am Kapillaransatzstück verschlossenen "langen Kapillaren" ergaben folgende Schwankungen Δl des Meniskusstandes bzw. Δv des Volumens :

Kap. 0,2: $\Delta l = \pm 0,06 \text{ cm}$ bzw. $\Delta v = \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$,

Kap. 0,3: $\Delta l = \pm 0,04 \text{ cm}$ bzw. $\Delta v = \pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$.

Diese Werte stellen die eigentliche Meßgenauigkeit der beiden Kapillaren dar. Sie liegt deutlich über der Ablesegenauigkeit des Meniskus, welche mit $\pm 0,01 \text{ cm}$ angesetzt werden kann.

2.3 Die Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen wurden die mit dem jeweils höchsten Reinheitsgrad käuflichen Substanzen verwendet.

Sie stammten von folgenden Firmen:

Riedel de Haen :

1.5-Pentandiol, 1.6-Hexandiol.

Merck:

Methanol,	Pentanol-1,	D(+)-Glukose,
Äthanol,	Äthandiol,	Saccharose,
Propanol-1,	1.2.6-Hexantriol,	Raffinose,
Butanol-1,	meso-Erythrit,	Harnstoff.
t-Butanol,	D(-)-Sorbit,	

Fluka:

Pentanol-2,	Glycerin,	meso-Xylit,
1.3-Propandiol,	1.2.4-Butantriol,	D(+)-Xylose.
1.4-Butandiol,		

Die Festsubstanzen wurden mindestens drei Tage im Vakuum-exsikkator getrocknet.

Da das Dilatometer luftblasenfrei gefüllt werden muß und sich auch während einer Messung keine Blasen bilden dürfen (dies würde zu diskontinuierlichen Volumenänderungen führen), wurden alle Lösungen mit im Vakuum frisch entgastem, bidestilliertem Wasser hergestellt.

Alle Konzentrationen in dieser Arbeit sind in der Einheit mol/l angegeben.

2.4 Die Problematik der Meßgenauigkeit dilatometrischer Messungen

2.4.1 Die Problematik der Meßgenauigkeit in vorangegangenen Arbeiten

Dilatometrische Messungen eignen sich zur Untersuchung zweier, prinzipiell verschiedener Fragestellungen, nämlich

1. zur Indikation des Äquivalenzpunktes chemischer Reaktionen [63 - 74] und
2. zur quantitativen Ermittlung von Volumenänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten [7, 75 - 79].

Zu Punkt 1:

Am Äquivalenzpunkt einer chemischen Reaktion tritt eine Diskontinuität in der Abhängigkeit der reaktionsbedingten Volumenänderung vom Ausmaß des Vermischens beider Lösungen auf. Zur dilatometrischen Äquivalenzpunktsbestimmung muß diese Diskontinuität eindeutig erkennbar sein, die absolute Größe der Volumenänderung hingegen ist unerheblich.

Das Indikationsverfahren erfordert daher keine hohe Meßgenauigkeit, auf eine Temperierung des Dilatometers kann sogar gänzlich verzichtet werden [80, 81].

Zu Punkt 2:

Bei der quantitativen Ermittlung von Reaktionsvolumen oder scheinbaren Molvolumen gelöster Stoffe kommt es jedoch darauf an, diese Volumenänderungen so genau wie möglich zu messen. Durch Störeinflüsse bedingte Volumeneffekte dürfen deshalb nicht in den Meßwert eingehen, oder ihre Größe muß genau bekannt sein. Damit steigt der apparative und zeitliche Aufwand erheblich.

Die bisher von anderen Autoren dilatometrisch ermittelten Volumenänderungen betrugen durchschnittlich 0,03 bis 0,3 ml und erforderten zu ihrer Registrierung Kapillaren mit Innendurchmessern größtenteils zwischen 0,5 und 0,9 mm [81 - 85]. Messungen mit dünneren Kapillaren (0,2 und 0,3 mm Innendurchmesser) bildeten dagegen die Ausnahme [82, 85].

Die molaren Reaktionsvolumen lagen allgemein in der Größenordnung zwischen 1 und 25 ml/mol [7, 75 - 79, 81 - 85].

Bisher wurden die im Dilatometer befindlichen Flüssigkeiten durch Drehen der Spindel per Hand vermischt und die dabei auftretenden Volumenänderungen als Meniskusverschiebungen in etwa 1 m langen Kapillaren visuell abgelesen. Nach dieser Registriermethode oder aufgrund anderer dilatometrischer Verfahren ermittelte sowie aus Dichtemessungen

errechnete Reaktions- und scheinbare Molvolumen konnten mit einer Genauigkeit von maximal $\pm 0,01$ ml/mol erhalten werden [7, 12 - 23, 50, 75 - 79, 81 - 89].

Eine höhere Genauigkeit war auch nicht erforderlich, denn bei einem Volumen von z.B. 10 ml/mol entspricht $\pm 0,01$ ml/mol einem Fehler von nur 0,1 %.

2.4.2 Die Problematik der Meßgenauigkeit in der vorliegenden Arbeit

In dieser Arbeit sollen unter anderem die Abweichungen zwischen idealem und realem volumetrischen Verhalten ternärer Nichtelektrolyt-Lösungen experimentell untersucht werden. Volumenmessungen zwischen Lösungen verschiedener Nichtelektrolyte bilden deshalb einen großen Anteil der Messungen (Kap. 4), wobei Vorversuche zeigten, daß die dabei auftretenden Volumenänderungen außerordentlich klein sind. Die hier gemessenen Mischungsvolumen — sie lassen sich als spezielle Art von Reaktionsvolumen auffassen — sind tatsächlich nur etwa 0,003 bis 0,3 ml/mol groß, was realen Volumenänderungen während einer Messung zwischen $4 \cdot 10^{-5}$ und 0,025 ml entspricht. Sie liegen damit um ein bis zwei Zehnerpotenzen unter den bisher bestimmten molaren Volumenänderungen.

Bei einem Mischungsvolumen von z.B. 0,05 ml/mol (ein durchschnittlicher Wert in dieser Arbeit) entspräche die bisher erreichte Genauigkeit von $\pm 0,01$ ml/mol jedoch schon einem Fehler von 20%. Auch würde die früher gerade noch mögliche Erfassung einer Volumenänderung von 0,01 ml/mol zur Bestimmung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Volumeneffekte nicht ausreichen.

Um die oben erwähnten sehr kleinen Volumeneffekte mit zufriedenstellender Genauigkeit messen zu können, mußte daher die dilatometrische Meßtechnik erheblich verbessert werden. Das ist mit folgenden Problemen verbunden gewesen:

Die zu vermessenden Volumenänderungen hätten zu ihrer visuellen Registrierung eine lange Kapillare von maximal 0,2 mm Innendurchmesser erfordert. Da bei einer derart kleinkalibrigen Kapillare ein Volumen von nur $3 \cdot 10^{-4}$ ml bereits eine Meniskusverschiebung von 1 cm zur Folge hat, machen sich schon geringste Störeinflüsse auf das Dilatometer als Meniskusverschiebungen bemerkbar — Störeinflüsse, die bei großkalibrigen Kapillaren visuell kaum registrierbar sind.

Am stärksten wirken sich dabei Temperaturschwankungen der das Dilatometer unmittelbar umgebenden Luft aus. Dadurch werden Apparateile, die aufgrund der konstruktiven Merkmale des Zweikammer-Dilatometers [60] nicht unmittelbar von Thermostatswasser umspült werden können, minimal erwärmt oder abgekühlt, was zu nicht reproduzierbaren Volumenänderungen führt.

Messungen, bei denen die Temperatur innerhalb des Dilatometer-Styroporgehäuses variiert wurde, ergaben eine Meniskusverschiebung von 6,4 cm der Kapillare 0,2 — dies entspricht $2 \cdot 10^{-3}$ ml — bei einer Änderung der Lufttemperatur um 1 °C.

In der Nähe des Dilatometers schwankt die Zimmertemperatur normalerweise nicht mehr als $\pm 0,2$ °C (elektrisch gemessen [62]). Sie steigt jedoch wegen Ausstrahlung von Körperwärme kurzfristig an (um ca. 0,4 bis 0,6 °C), sobald die Dilatometerspindel per Hand gedreht oder der Meniskusstand der Kapillare visuell abgelesen wird.

Der Einfluß dieser körperwärmebedingten Störungen läßt sich durch Verwendung des schon erwähnten temperierten Styroporgehäuses herabsetzen, woraufhin die in der nahen Umgebung des Dilatometers registrierbaren Temperaturschwankungen nur noch $\pm 0,1$ °C betragen.

Sie können weiterhin auf $\pm 0,05$ °C gesenkt werden durch Drehen der Dilatometerspindel mit einem Elektromotor [85].

Dadurch nämlich wird der mit dem Körperkontakt verbundene Temperatureinfluß verringert und außerdem eine sehr gleichmäßige und dem Flüssigkeitsdurchtritt durch die Bohrung angepaßte Kolbenbewegung erreicht.

Eine Konstanz von $\pm 0,05$ °C bedeutet bei einer Schwankung des Dilatometervolumens von $2 \cdot 10^{-3}$ ml pro Grad Lufttemperatur, daß die Reproduzierbarkeit des 1:1-Mischungspunktes (Abschn. 2.1.4.3) nicht besser als $\pm 1,0 \cdot 10^{-4}$ ml sein kann. Dieser Wert ist mehr als zufriedenstellend, will man Reaktionsvolumen "nur" mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ ml/mol ermitteln.

Für die Problematik der vorliegenden Arbeit reicht diese Genauigkeit jedoch noch nicht aus.

Bei dem Bestreben, eine noch bessere Reproduzierbarkeit des 1:1-Mischungspunktes zu erreichen, zeigte sich, daß das visuelle Ablesen der Meniskusverschiebungen die am schwersten zu behebenden Nachteile hatte:

1. Genauso wie das manuelle Vermischen der Flüssigkeiten ist der Ablesevorgang mit engem Personenkontakt zur Apparatur verbunden. Dies wirkt sich besonders nachteilig auf die Temperaturkonstanz innerhalb des Styroporgehäuses aus, für welche deshalb kein besserer Wert als der zuvor erwähnte erzielt werden konnte.
2. Die lange Kapillare ist schutzlos allen äußeren Temperatureinflüssen ausgesetzt, was zu nicht reproduzierbaren Meniskusverschiebungen führt (Abschn. 2.2).
3. In einer Kapillare mit nur 0,2 mm Innendurchmesser läßt sich der Meniskus einer farblosen Flüssigkeit selbst mit einer Lupe nur schwer erkennen. Dadurch verlängert sich der Ablesevorgang, und es kommt zu einer schnellen Ermüdung des Auges und damit zu Ablesefehlern.

Aus den zuvor genannten Punkten ergibt sich, daß eine vollautomatische Meßapparatur nicht nur die mit dem visuellen Ablesevorgang verbundenen Probleme vereinfachen, sondern zusätzlich eine große Zeitersparnis ermöglichen würde.

Aber auch aus anderer Sicht wäre eine automatische Registrierung der Meniskusverschiebungen vorteilhaft: Wie die Untersuchungen gezeigt haben, bedingt der sehr gleichmäßige Ablauf des automatisch gesteuerten Meßvorganges eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit.

Zusammenfassend ist daher festzustellen, daß

- das Messen äußerst kleiner Volumenänderungen,
- das Vermeiden der körperwärmebedingten, unkontrollierbaren Meniskusschwankungen,
- die zusätzlich verbesserte Meßgenauigkeit durch einen gleichmäßigen Ablesevorgang und
- eine mögliche Zeitersparnis bei der großen Anzahl an notwendigen Messungen

eine Automation des dilatometrischen Meßvorganges unumgänglich machen. Meniskusverschiebungen in der Kapillare werden dabei optoelektronisch abgelesen. Die Beschreibung des dazu notwendigen Meßwertaufnehmers sowie der übrigen Teile der Automation erfolgt in den nächsten Abschnitten.

2.5 Die optoelektronische Meßeinrichtung

2.5.1 Prinzip

Die in dieser Arbeit zur Anwendung gebrachte optoelektronische Messung der Meniskusverschiebung in einer mit einer farblosen Flüssigkeit gefüllten Kapillare nutzt die elektrischen Eigenschaften eines Fotoelementes aus.

Ein Fotoelement besteht aus Siliziumkristallen mit einem hochdotierten P- und einem niedrigdotierten N-Gebiet, wobei beide Schichten mit je einem Anschlußdraht versehen sind [90 - 93]. Beleuchtet man die Kristalloberfläche, dann werden durch die Absorption von Photonen Ladungsträgerpaare (Elektronen und Löcher) erzeugt und durch das innere elektrische Feld getrennt. An den offenen Anschlußstellen tritt eine Spannung auf und bei Kurzschluß fließt ein Strom. Dieser Strom steigt mit der Bestrahlungsstärke (Strahlungsenergie pro Zeit und Fläche) linear an.

Wird nun das Fotoelement von einer Lichtquelle (Sender) mit konstanter Strahlungsleistung (Strahlungsenergie pro Zeit) beleuchtet und zwischen die Lichtquelle und das Fotoelement

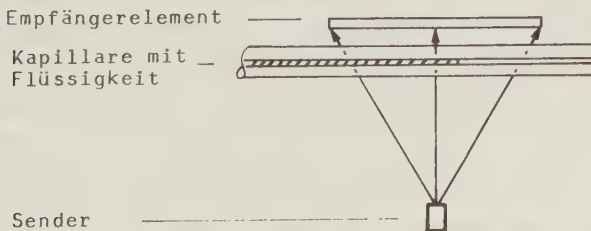


Abb. 2-4 Prinzip der optoelektronischen Füllstandsmessung

eine teilweise mit Flüssigkeit gefüllte Kapillare gebracht (Abb. 2-4), dann hängt die Bestrahlungsstärke des Elementes vom Flüssigkeitsstand in der Kapillare ab. Denn wegen der Brechungsverhältnisse an den Grenzflächen Luft - Glas und Glas - Flüssigkeit konvergieren die meisten der auf die gefüllte Kapillare treffenden Strahlen in einem bestimmten Bereich hinter der Kapillare (hohe Bestrahlungsstärke des Elementes), während sie bei leerer Kapillare divergieren (niedrige Bestrahlungsstärke) [94]. Auf diese Weise erhält man einen vom Flüssigkeitsstand in der Kapillare abhängigen Lichtstrom, der in ein analoges elektrisches Signal umgewandelt werden kann.

2.5.2 Grundlegender Aufbau

Die Grundlage für den in der vorliegenden Arbeit entwickelten optoelektronischen Meßwertaufnehmer bildet der Füllstandsmesser RMG [95]. Dieses Gerät ist entwickelt worden, um medizinische Messungen an Blut und Serum durchzuführen und dient speziell der Bestimmung von Senkungsgeschwindigkeiten in mit Blut gefüllten Kapillaren [94, 95].

Jene Messungen erfordern bei weitem nicht die Präzision, wie sie für die dilatometrischen Bestimmungen der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Wegen seiner zu großen Ungenauigkeit erwies sich der Füllstandsmesser RMG in seiner ursprünglichen Form daher als unzureichend für die eigenen Messungen:

Bei einer minimalen Füllhöhenabtastlänge von 0,01 cm des RMG-Gerätes (Herstellerangabe [95]) ergibt sich bei Verwendung einer Kapillare mit 1,4 mm Innendurchmesser — dieses Kaliber war für die dilatometrischen Bestimmungen der vorliegenden Arbeit am besten geeignet — eine höchst mögliche Meßgenauigkeit von $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$ ml. In Kontrollversuchen konnte mit dem original-RMG-Gerät jedoch nur das Fünffache dieses Wertes

($\pm 8 \cdot 10^{-4}$ ml) erreicht werden, da der Apparat vor äußeren Störeinflüssen zu wenig geschützt war.

Die Probleme der vorliegenden Arbeit erfordern eine Genauigkeit von ca. $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ ml.

Durch eine völlige Neukonstruktion des Meßwertaufnehmers, Änderung von Bauelementen in der elektronischen Schaltung des Verstärkers, Schutz der Bauelemente vor äußeren Temperatureinflüssen und Stabilisierung vor Wechselspannungsschwankungen ließ sich schließlich die zur Lösung der eigenen dilatometrischen Probleme notwendige Genauigkeit erzielen.

Da die durch die eben erwähnten Maßnahmen wesentlich verbesserte optoelektronische Meßeinrichtung auf dem RMG-Gerät aufbaut, wird zunächst dessen grundlegende Funktionsweise beschrieben. Danach werden dessen Nachteile im Einzelnen skizziert und die zum Erreichen der notwendigen Präzision erforderlichen Verbesserungen vorgestellt.

Der Füllstandsmesser RMG setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

- dem eigentlichen optoelektronischen Meßwertaufnehmer, bestehend aus Sender, Kapillare und Empfänger — alle drei sind fest an einem Stativ montiert —
- und den zur Funktionsweise notwendigen, separat in einem Metallgehäuse untergebrachten elektronischen Schaltungen ("Meßverstärker").

Der Meßwertaufnehmer enthält als Sender eine Infrarotlicht emittierende Lumineszenz-Diode und als Empfänger rechteckige Siliziumfotoelemente.

Die einfachste Verwirklichung des in Kapitel 2.5.1 geschilderten Meßprinzipes mit nur einem einzigen Empfängerelement hat den Nachteil, daß sich Störeinflüsse, welche die Genauigkeit optoelektronischer Messungen vermindern (Lichtleistungsschwankungen des Senders, Fremdlichteinstreuungen, Temperaturänderungen) unmittelbar und unvermindert auf den am Ausgang

des Verstärkers angezeigten Meßwert auswirken. Diese Störeinflüsse werden beim RMG-Meßwertaufnehmer mittels eines zusätzlichen, der Kompensation dienenden Fotoelementes KE herabgesetzt [94], (Abb. 2-5).

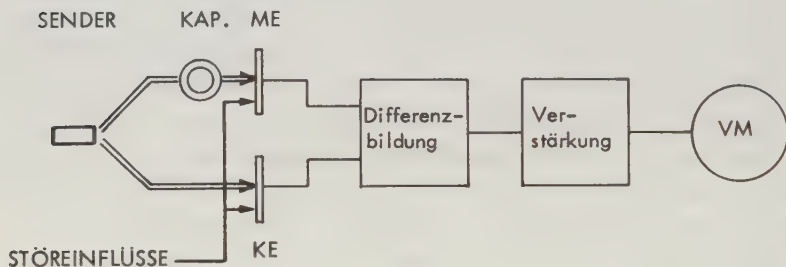


Abb. 2-5 Kompensationsprinzip
(Kap. — Meßkapillare, ME — Meßelement,
KE — Kompensationselement, VM — Voltmeter)

Das Meßelement ME liefert ein vom Flüssigkeitsstand in der Kapillare abhängiges Signal, zeigt aber auch bei völlig leerer Kapillare stets ein Grundsignal, da es nicht vollständig von der Kapillare abgedeckt wird.

Das Kompensationselement KE gibt ein konstantes Signal ab, denn es wird vom Sender direkt angestrahlt.

Äußere Störeinflüsse wirken jedoch auf beide Elemente gleichzeitig ein, da diese dicht nebeneinander im Empfängerbaustein angeordnet sind.

Bildet man nun die Differenz der beiden Signale, erhält man das eigentliche Nutzsignal. Dieses wird verstärkt und kann an einem, am Ausgang des Verstärkers angeschlossenen Voltmeter VM als Spannungswert abgelesen werden. Durch die

Differenzbildung wird erreicht, daß alle parallel auf die beiden Elemente wirkenden Störungen den Meßwert nur prozentual beeinflussen. Sie verfälschen jedoch nicht zusätzlich das Meßergebnis durch Schwankungen des Grundsignales.

Nach der eben geschilderten Methode kann die Volumenänderung einer im verschlossenen Dilatometer befindlichen Flüssigkeit als Füllstandsänderung in einer am Dilatometer angeschraubten Kapillare optoelektronisch registriert werden:
Je stärker sich die Flüssigkeit ausdehnt, umso mehr dringt sie in die Kapillare ein und umso intensiver wird das hinter der Kapillare angebrachte Fotoelement vom Sender bestrahlt. Hierdurch vergrößert sich das vom Meßwertaufnehmer abgegebene Nutzsignal und parallel dazu der am Voltmeter angezeigte Spannungswert s .
Dies führt zu einer Proportionalität zwischen Volumenänderung Δv (Einheit ml) und Spannungsdifferenz Δs (Einheit Volt). Wird durch eine Eichung der Meßeinrichtung ihr funktioneller Zusammenhang $\Delta s = f(\Delta v)$ exakt beschrieben, dann läßt sich aus einer Differenz Δs die zugehörige Volumenänderung Δv berechnen.

2.5.3 Prüfung der Meßgenauigkeit

Um die Brauchbarkeit der optoelektronischen Meßeinrichtung beurteilen zu können, mußten speziell zwei Eigenschaften derselben überprüft werden.

2.5.3.1 Die statistische Schwankung eines Meßwertes

Hierzu wurden Messungen von ca. 8 Stunden Dauer durchgeführt, dabei die Meßwerte alle 5 Minuten automatisch abgelesen und auf einem Teleprint-Terminal ausgedruckt (vgl. Abschn. 2.6).

Um sicher zu gehen, daß auftretende Meßwertschwankungen lediglich von der optoelektronischen Einrichtung herrühren, wurden diese Messungen einerseits bei trockener, andererseits bei vollständig mit Wasser gefüllter Kapillare vorgenommen. Erst wenn hierbei die Ergebnisse zufriedenstellend waren, erfolgten auch Messungen mit halbgefüllter Kapillare.

Nach Abschluß der Arbeiten zur Automation des Meßvorganges zeigte sich, daß die maximalen Schwankungen innerhalb von 8 Stunden höchstens $\pm 0,001$ Volt betragen.

2.5.3.2 Die Proportionalität zwischen Volumen- und Spannungsänderung

Da der Kurzschlußstrom eines Fotoelementes linear mit der Bestrahlungstärke zusammenhängt, kann man auch eine lineare Beziehung zwischen Volumenänderung Δv und Spannungsdifferenz Δs erwarten. Für den mittleren Abschnitt des verwendeten Fotoelementes (Gesamtlänge 25 mm) konnte dies auf einer Strecke von 19 mm auch experimentell bestätigt werden ("linearer Meßbereich").

Wichtig für die Anwendbarkeit des Meßwertaufnehmers sind

- ein möglichst langer linearer Meßbereich — eine umso größere Gesamtvolumenänderung kann bei gegebener Kapillare vermessen werden —
- und im linearen Bereich möglichst geringe Abweichungen der Meßpunkte von einer durch die Funktion $\Delta s = f(\Delta v)$ gelegten Ausgleichsgeraden.

Ein quantitatives Maß für diese Abweichungen ist der Korrelationskoeffizient nach Pearson r^2 . Es zeigte sich, daß die Streuung der Meßpunkte um die Ausgleichsgerade dann klein genug war, also die für die Probleme der vorliegenden Arbeit ausreichende Meßgenauigkeit erzielt werden konnte, wenn r^2 größer als 0,99998 war (Zahl der Meßpunkte: 30–40). Die maximale Abweichung δs eines Meßwertes von der Eichgeraden betrug dann $\pm 0,004$ Volt (vgl. Abschn 2.5.5).

Experimentell wurde der Zusammenhang zwischen Δv und Δs mit einer motorangetriebenen Metrohm-Kolbenbürette E 457 überprüft.

Der die Flüssigkeit enthaltende Kolben dieser Bürette war von einer mit Thermoisoliermaterial geschützten Kupferrohrspirale umgeben. Diese wurde vom "Dilatometer-Thermostat" auf $25 \pm 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert. Mit Ausnahme des Motors befand sich die gesamte Kolbenbürette in dem in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen, temperierten Styroporgehäuse. Durch diese Maßnahmen konnte ihre Reproduzierbarkeit auf das etwa 20-fache des vom Hersteller angegebenen Wertes ($0,2 \text{ } \mu\text{l}$) verbessert werden (nachgeprüft mit einer mit Quecksilber geeichten [82] Kapillare mit $0,2 \text{ mm}$ Durchmesser).

Mit der Bürette E 457 wurde Wasser in die Kapillare hineingedrückt bzw. aus ihr herausgezogen. Die Füll- bzw. Entleergeschwindigkeit war den bei dilatometrischen Messungen auftretenden Verhältnissen angepaßt. Die Volumenänderung erfolgte in etwa 10^{-3} ml - Schritten und in Abhängigkeit derselben wurde der Spannungswert automatisch registriert.

2.5.4 Einzelne Teile

Nachdem in Abschnitt 2.5.2 die grundlegende Funktionsweise des Gerätes RMG erklärt worden ist, werden nun die Nachteile einzelner Apparateteile skizziert und die in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen, umfangreichen Verbesserungen beschrieben. Erst diese Verbesserungen ermöglichen es, daß die bei den eigenen dilatometrischen Messungen auftretenden Volumenänderungen mit der erforderlichen Genauigkeit registriert werden können.

2.5.4.1 Meßwertaufnehmer

2.5.4.1-1 Allgemeine Bemerkungen

Der Empfängerbaustein des käuflichen RMG-Meßwertaufnehmers enthält als Meßelement zwei der Länge nach hintereinander angeordnete Fotoelemente. Dadurch soll der Meßbereich verdoppelt werden. Diese Anordnung setzt voraus, daß beide Elemente exakt die gleiche Abhängigkeit zwischen Volumenänderung Δv in der Kapillare und Spannungsdifferenz Δs am Verstärkerausgang ergeben. Das läßt sich in der Praxis jedoch kaum realisieren, da die Charakteristik eines Fotoelementes fertigungsabhängig ist und sich deshalb zwei Fotoelemente niemals vollständig gleichen. Außerdem tritt in der Funktion $\Delta s = f(\Delta v)$ stets eine Unstetigkeit an der Stelle auf, an welcher die beiden Fotoelemente zusammenstoßen.

Alle drei Elemente des RMG-Empfängers — die zwei Meßelemente sowie das Kompensationselement — werden von einer im Empfängerbaustein montierten, Gleichlicht erzeugenden Glühlampe beleuchtet. Durch diese stets vorhandene, relativ starke Störstrahlung soll erreicht werden, daß zusätzlich auftretende, unerwünschte Störstrahlen sich nur geringfügig auf die Meßwertanzeige auswirken.

Es zeigte sich jedoch, daß die Strahlung der Glühlampe eine störende Erwärmung des Empfängerbereiches bewirkte.

Die Verlustleistung einer Diode führt zu einer nicht unerheblichen Erwärmung des Senders. Da die Strahlungsleistung einer Lumineszenzdiode von der Temperatur abhängt, wird die Leistung des RMG-Senders elektronisch stabilisiert. Dazu ist dicht neben dem Sender ein NTC-Widerstand montiert, der in einem Regelkreis den Durchlaßstrom der Diode ihrer Temperatur anpaßt. Diese für Messungen an Blut völlig ausreichende Stabilisierung

war für die Probleme der vorliegenden Arbeit unbrauchbar.

Die Stativbefestigungen des RMG-Meßwertaufnehmers erwiesen sich einerseits als zu labil, andererseits als zu unflexibel. Dadurch ließen sich die einzelnen Teile nicht den Anforderungen entsprechend präzise genug justieren.

Wegen der geschilderten zahlreichen Nachteile wurde auf Verbesserungen im Detail verzichtet und der gesamte optoelektronische Meßwertaufnehmer völlig neu konstruiert.

2.5.4.1-2 Beschreibung der Teile des Meßwertaufnehmers

Zur Beschreibung der Teile des Meßwertaufnehmers siehe die Abbildungen 2-6a und 2-6b.

2.5.4.1-2.1 Kapillare

Da das größte käufliche und für die eigenen Messungen brauchbare Fotoelement nur 25 mm lang ist, läßt sich bei Verwendung nur eines einzigen Meßelementes maximal eine Strecke dieser Länge optoelektronisch abtasten. Um trotzdem einen ausreichenden "Volumenmeßbereich" zu erhalten, muß eine Kapillare mit relativ großem Innendurchmesser verwendet werden. Ist der Innendurchmesser jedoch zu groß, dann kann sich bei waagrecht liegender Kapillare der Flüssigkeits-Meniskus nicht mehr exakt ausbilden und kommt außerdem auch bei geringfügigen mechanischen Erschütterungen zu leicht "in's Zittern".

Als am besten geeignet erwies sich eine KPG-Kapillare mit 1,4 mm Innendurchmesser (außen: 6mm). Der "Volumenmeßbereich" ist dann ausreichend groß und der Meniskus gut ausgebildet.

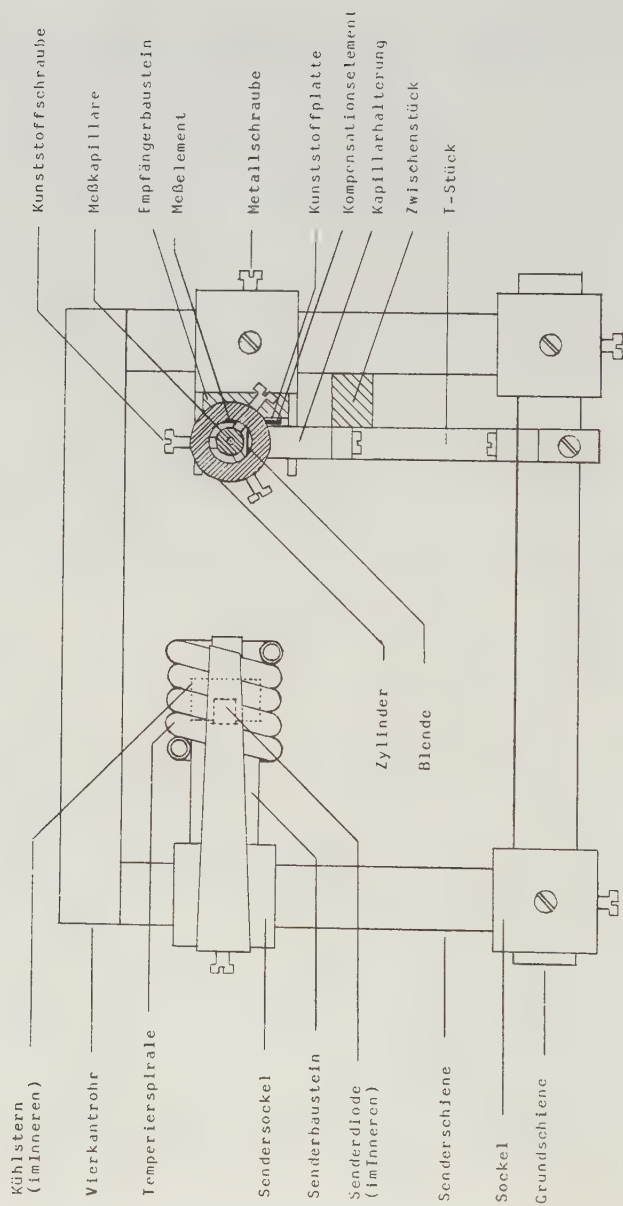


Abb. 2-6a Optoelektronischer Meßwertaufnehmer :
Seitenansicht

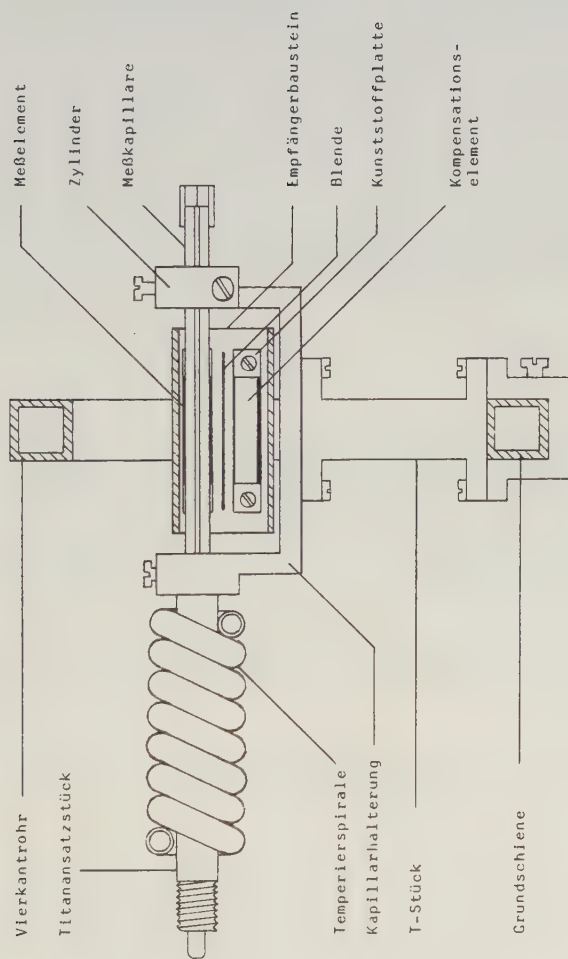


Abb. 2-6b Optoelektronischer Meßwertaufnehmer :
 Meßkapillare,
 Kapillarhalterung und
 Empfängerbaustein
 (von vorn)

Mit ihrem einen Ende ist die Kapillare in ein Titanrohr eingekittet. Dieses dient dem Anschluß des Meßwertaufnehmers an das Dilatometer und wird mit einer Kupferrohrspirale temperiert. Hierdurch sollen nicht reproduzierbare Volumenänderungen durch thermische Ausdehnung des Metalles vermieden werden.

An das dem Dilatometer abgewandte Ende des Meßrohres ist ein kurzes Kapillarstück mit 0,1 mm Innendurchmesser angeschlossen. Wegen dieser Reduzierung des Kapillardurchmessers liegt eine Volumenabnahme durch Verdunsten der in der Kapillare befindlichen Flüssigkeit während des Meßvorganges außerhalb der Erfassungsgrenze des Meßwertaufnehmers.

2.5.4.1-2.2 Sender

Während der Bemühungen, bei gegebenem Fotoelement einen möglichst großen Meßbereich mit Linearität zwischen Volumen- und Spannungsänderung zu erhalten, zeigte es sich, daß dafür nicht nur die Anordnung von Sender, Kapillare und Empfänger wesentlich ist, sondern insbesondere auch die Art des Senders entscheidenden Einfluß ausübt.

Bei der Auswahl des Senders sind vor allem folgende Punkte zu beachten:

1. Das Maximum der spektralen Emission des Senders muß der Wellenlänge der maximalen Empfindlichkeit des Empfängers angeglichen sein.
2. Die Strahlungsleistung (Strahlungsenergie pro Zeit) und
3. die Strahlstärke (Strahlungsleistung pro durchstrahltem Raumwinkel) dürfen einerseits nicht zu gering sein, damit das Nutzsignal nicht übermäßig verstärkt zu werden braucht, andererseits auch nicht zu groß, damit die Ausgangsspannung nicht zu hoch und damit die Schaltung überlastet wird.

Voraussetzung für eine gute Temperaturstabilisierung der Strahlungsleistung sind

4. ein geringer Temperaturkoeffizient der Leistung und
5. eine niedrige Gesamtverlustleistung der Diode.
6. Gerade für den Umfang des "linearen Meßbereiches" (Abschn. 2.5.3.2) wichtig ist die Abstrahlcharakteristik des Senders, also die Abhängigkeit der Strahlstärke vom Abstrahlwinkel.

Auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden nicht nur einzelne Sender, sondern auch Lumineszenzdiodenzeilen mit jeweils 9 nebeneinander angeordneten Sendern (Gesamtlänge: 23 mm)*). Als am besten geeignet erwies sich die Infrarotlicht emittierende Lumineszenzdiode CQY 33 von Telefunken mit einem Emissionsmaximum bei 925 nm.

Eine optimale Temperaturstabilisierung der Strahlungsleistung läßt sich dadurch erreichen, daß die von einem Kühlstern umgebene Diode in eine vom "Dilatometer-Thermostat" temperierte Kupferrohrspirale eingebettet wird. Die Hohlräume zwischen Kühlstern und Spirale sind mit Wärmeleitpaste ausgefüllt. Temperierspirale und Sender haben als "Senderbaustein" eine starre Verbindung mit dem auf der Senderschiene befindlichen "Sendersockel" (Abb. 2-6a).

*) Die Hoffnung, mit den Zeilen einen besonders großen linearen Meßbereich zu erhalten, ging — offenbar wegen störender Interferenzen — nicht in Erfüllung.

2.5.4.1-2.3 Empfänger

Als Meß- und Kompensationselement wird je ein Siliziumfotoelement von Ferranti, Typ MS7B verwendet.

(Größe: $25,7 \times 6,6 \times 0,9$ mm, Wellenlänge der maximalen Empfindlichkeit: 860 nm, gleiche Art wie beim RMG-Gerät.)

11 Meßelemente wurden auf ihre Brauchbarkeit bezüglich Linearität untersucht. Das heißt, dasjenige Element wurde ermittelt, bei dem bei feststehender Anordnung von Sender, Kapillare und Empfänger die geringsten Abweichungen von der Linearität zwischen Volumen- und Spannungsänderung gefunden wurden.

Beide Elemente wurden auf dünne Kunststoffplatten aufgeklebt. Diese sind im Empfängerbaustein (Größe: $50 \times 24 \times 20$ mm) festgeschraubt und lassen sich aufgrund ovaler Bohrungen exakt ausrichten. Eine Blende zwischen Meß- und Kompensationselement verhindert, daß von der Kapillare ausgehende, vom Flüssigkeitsstand abhängige Streustrahlen auf das Kompensationselement treffen können.

Im Gegensatz zum RMG-Gerät wurde auf eine absichtlich erzeugte Störstrahlung im Empfängerteil verzichtet, da bei der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Meßapparatur der Meßwertnehmer von dem abgedunkelten, innen mattschwarz gestrichenen Styroporgehäuse umgeben ist.

2.5.4.1-2.4 Stativ

Das Titanansatzstück der Meßkapillare ist mit dem einen Ende der u-förmig gearbeiteten Kapillarhalterung fest verschraubt. Das andere Ende dieser Halterung umgibt die Meßkapillare mit einem Zylinder von 10 mm Innendurchmesser (Wandstärke: 5 mm). Dieser Zylinder enthält drei Kunststoffschrauben und dient einerseits der Fixierung, andererseits der exakt parallelen Ausrichtung der Kapillare zum Meßelement.

Die Kapillarhalterung und die Grundschiene des Statives sind über ein T-Stück starr miteinander verbunden.

Längs der Grundschiene verschiebbar sind die arretierbaren Sockel der Sender- und Empfängerschiene, längs dieser beiden Schienen die Sockel des Sender- und Empfängerbausteines. Sender- und Empfängerschiene können außerdem um ihre eigenen Achsen gedreht und in jeder Stellung fixiert werden. Damit ergeben sich einerseits optimale Justiermöglichkeiten, andererseits ist die mechanische Festigkeit der gesamten Anordnung außerordentlich hoch. Denn als Schienen werden Aluminium-Vierkantrohre mit relativ großem Querschnitt (15×15 mm) verwendet und die Toleranzen im Inneren der Sockel so gering wie möglich gehalten.

Sämtliche beweglichen Teile wurden zweifach verschraubt, nachdem die günstigste Anordnung zwischen Sender-, Kapillar- und Empfängerbaustein gefunden worden war (Abschn. 2.5.4.1-3). Um die mechanische Festigkeit zusätzlich zu erhöhen, sind die oberen Enden der Sender- und Empfängerschiene durch ein weiteres Vierkantrohr fest miteinander verbunden und Kapillarhalterung und Empfängerschiene durch ein Zwischenstück gegeneinander abgestützt.

2.5.4.1-3 Anordnung der Teile des Meßwertaufnehmers

Sender, Kapillare und Empfänger müssen in einer Weise angeordnet sein, daß der fertige Meßwertaufnehmer folgende Eigenschaften besitzt:

- a) Auf einer bestimmten Strecke der Kapillare muß eine der geforderten Meßgenauigkeit entsprechende Linearität zwischen Volumen- und Spannungsänderung bestehen ("linearer Meßbereich", s. Abschn. 2.5.3.2).

- b) Der lineare Meßbereich soll möglichst lang sein, um eine große Gesamtvolumenänderung messen zu können.
- c) Je größer das vom Meßwertaufnehmer abgegebene Nutzsignal ist, desto geringer kann die anschließende Verstärkung gewählt werden. Hohe Meßverstärkung ergibt zwar gute Auflösung, läßt aber auch unerwünschte Störeinflüsse besonders stark hervortreten.
- d) Der komplette Meßwertaufnehmer muß so stabil sein, daß sich die Daten der endgültig geeichten Apparatur durch mechanische Einflüsse beim normalen Gebrauch nicht verändern (Montage, Demontage am Dilatometer, Reinigung der Kapillare).
- e) Zur leichten Handhabung sollen die Abmessungen des Aufnehmers möglichst gering sein.

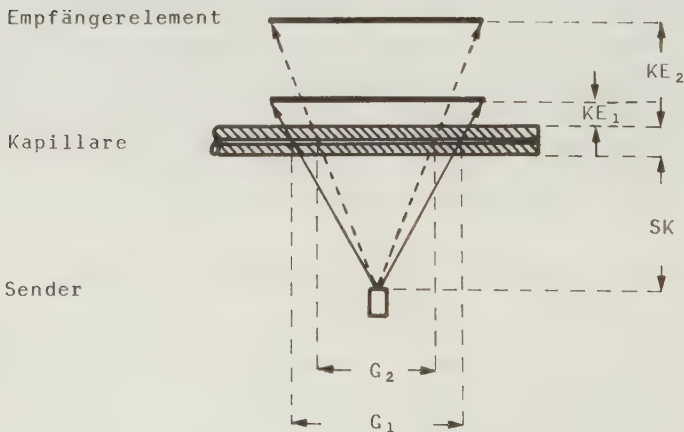


Abb. 2-7 Anordnung von Sender, Kapillare und Empfängerelement

SK - Abstand zwischen Sender und Kapillare,
KE - Abstand zwischen Kapillare und Empfänger,
G - Länge der gesamten Meßstrecke der Kapillare.
($KE_1 < KE_2$, daher ist $G_1 > G_2$.)

Bei der systematischen Untersuchung, wie sich die Anordnung von Sender, Kapillare und Empfänger auf die vorstehend genannten Punkte auswirkt, ergab sich folgendes:

1. Ist G die Strecke der Kapillare, welche von IR-Strahlen durchdrungen wird, die anschließend das Meßelement treffen (Abb. 2-7), dann besteht Linearität zwischen Volumen- und Spannungsänderung nicht auf der gesamten Länge G , sondern nur in ihrem mittleren Bereich (linearer Meßbereich).
2. Ein möglichst ausgedehnter linearer Meßbereich wird umso einfacher zu erhalten sein, je größer der gesamte Meßbereich G ist. Dieser aber wird umso länger, je kürzer der Abstand KE zwischen Kapillare und Empfänger ist. Deshalb sollte der Empfänger so dicht wie möglich an die Kapillare gerückt werden (Vgl. Abb. 2-7 und 2-8a).

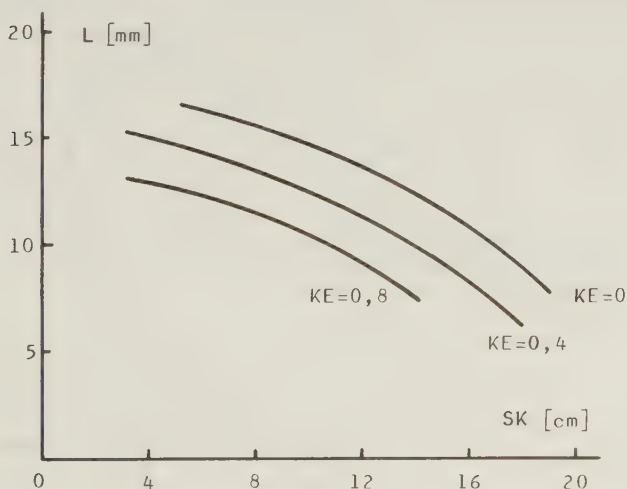


Abb. 2-8a Abhängigkeit der Länge L des "linearen Meßbereiches" vom Abstand SK bei drei verschiedenen Abständen KE (KE in mm)

3. Messungen, bei denen der Abstand SK (Abstand zwischen Sender und Kapillare) systematisch verändert wurde, zeigten außerdem, daß die Strecke L des linearen Meßbereiches umso größer wird, je kürzer auch SK ist (Abb. 2-8a).
4. Bei optoelektronischen Sendern weicht häufig die optische Achse von der mechanischen ab. Dies konnte auch bei den hier verwendeten Lumineszenzdioden beobachtet werden. Wurde nämlich der Senderbaustein um die Achse der Senderschiene gedreht, dann ergab sich eine Abhängigkeit zwischen der Länge L des linearen Meßbereiches und dem Winkel α zwischen der mechanischen Achse des Senders und der geraden Verbindungslinie zwischen den Mitten der Sender- und Empfängerschiene. $L = f(\alpha)$ zeigte ein Maximum bei "nach rechts" gerichtetem Senderbaustein (Abb. 2-8b).

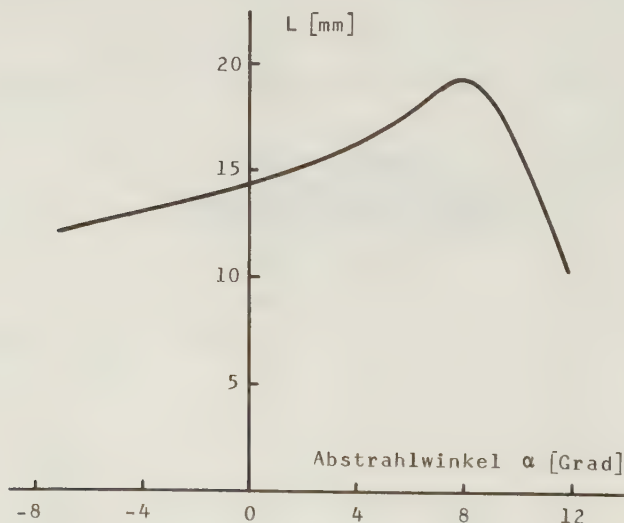


Abb. 2-8b Abhängigkeit der Länge L des linearen Meßbereiches vom Abstrahlwinkel α des Senderbausteines.

α positiv bei nach rechts gerichtetem Sender,
SK = 6 cm, KE = 0,4 mm

Dieses Maximum fand sich erwartungsgemäß bei umso kleinerem Winkel α , je weiter der Sender entfernt war, und erwies sich als unabhängig vom Abstand KE.

5. Der am Ausgang des Meßverstärkers angezeigte Spannungswert stieg stetig an, wenn bei konstantem KE der Sender immer näher an die Kapillare gerückt wurde. Ursache dafür war die Zunahme der Bestrahlungsstärke.

Führte man dieses Experiment bei vollständig mit Flüssigkeit gefüllter (Spannungswert s_{voll}) sowie bei entleerter und getrockneter Kapillare ($s_{\text{leer},t}$) durch, dann nahm die Differenz $\Delta s = (s_{\text{voll}} - s_{\text{leer},t})$ zunächst ebenfalls mit sinkendem Abstand SK zu, erreichte aber ein Maximum und fiel schließlich steil ab (Abb. 2-8c).

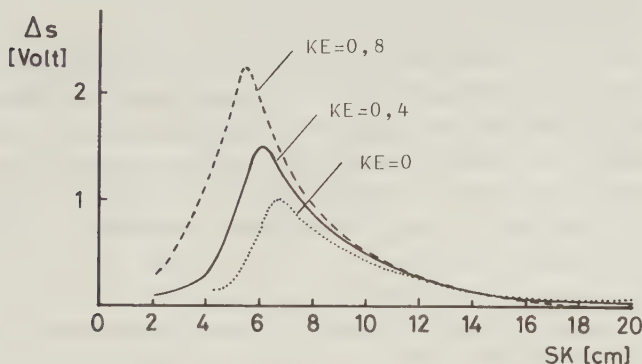


Abb. 2-8c Abhängigkeit der Spannungsdifferenz $\Delta s = (s_{\text{voll}} - s_{\text{leer},t})$ vom Abstand SK, bei drei verschiedenen Abständen KE (KE in mm)

Dieses Maximum war umso höher, je weiter entfernt — bei entsprechend kürzerem Abstand SK — man den Empfänger anordnete. Diese Abstandsverhältnisse entsprechen dem Bereich, in welchem die vom Sender emittierten Strahlen nach dem Durchdringen der Kapillare konvergieren.

Bei gegebener Anordnung von Sender, Kapillare und Empfänger erwies sich die Spannungsdifferenz Δs jedoch als unabhängig vom Abstrahlwinkel α des Senderelementes (nachgeprüft bei Winkeln zwischen $-$ und $+ 10^\circ$).

Eine große Differenz Δs der am Ausgang des Meßverstärkers angezeigten Werte bei vollständig gefüllter und entleerter Kapillare bedeutet hierbei hohe Nutzsignale und erfordert daher nur eine geringe Meßverstärkung.

Bei einem Vergleich der unter Punkt 1 und 2 beschriebenen Ergebnisse mit den eben geschilderten fällt auf, daß mit zunehmendem Abstand des Fotoelements von der Kapillare zwar die Spannungsdifferenz Δs wunschgemäß ansteigt, jedoch der lineare Meßbereich kleiner wird.

Im Bestreben, ein hohes Nutzsignal bei gleichzeitig umfangreichem linearen Meßbereich zu erhalten, wurde das Empfangerelement 0,4 mm von der Kapillare entfernt festgeschraubt. Um mit dieser Einstellung höchst mögliche Nutzsignale zu erzielen, mußte der Sender in einem Abstand von 6 cm zur Kapillare fixiert werden (s. Abb. 2-8c). Jene Anordnung entspricht also dem Maximum der Funktion $\Delta s = f(SK)$ mit $KE = 0,4$ mm als Parameter und bietet folgenden Vorteil:

Da die Steigung einer Funktion in einem Maximum Null ist, wirken sich minimal auftretende Schwankungen des Abstandes zwischen Sender und Kapillare nicht auf die Meßwertanzeige aus. Sender und Kapillare brauchten daher nicht gegeneinander abgestützt zu werden.

Der lineare Meßbereich war am längsten bei einem Abstrahlwinkel α des Senders von 8° "nach rechts" (s. Abb. 2-8b).

Insgesamt erhält man damit einen relativ kleinen Meßwertnehmer, der vor allem genügend hohe Nutzsignale abgibt und dessen Meßbereich den in der vorliegenden Arbeit auftretenden Problemen angepaßt ist.

2.5.4.1-4 Temperatureinflüsse auf den Meßwertaufnehmer

Der Kurzschlußstrom eines Silizium-Fotoelements ist temperaturabhängig. Daher wurde überprüft, wie sich Wärmeeinflüsse auf den Meßwertaufnehmer auswirken:

Der am Verstärkerausgang angezeigte Spannungswert stieg um 0,2%, wenn man die Temperatur der umgebenden Luft um 1 °C erhöhte.

Temperatureinflüsse sind daher für den Meßwertaufnehmer ohne Bedeutung, denn er befindet sich innerhalb des auf $25,00 \pm 0,01$ °C temperierten Dilatometer-Schutzgehäuses. Die maximale, von Temperatureinwirkungen auf den Aufnehmer herrührende Spannungsschwankung am Verstärkerausgang kann daher nur 0,002% betragen und im Rahmen der Meßgenauigkeit (Abschn. 2.5.5) vernachlässigt werden.

2.5.4.2 Meßverstärker

2.5.4.2-1 Allgemeine Bemerkungen

Unter "Meßverstärker" sollen die zum Betrieb des Meßwertaufnehmers notwendigen, separat in einem Metallgehäuse untergebrachten elektronischen Bauteile verstanden werden.

Der Meßverstärker [95] enthält

- ein Netzteil mit Transformator,
- die dem Betrieb der Lumineszenzdiode dienende Senderschaltung und
- die eigentliche, das Nutzsignal vergrößernde Verstärkerschaltung.

Während der Sender stets eine konstante Strahlungsleistung abgibt, läßt sich in der Verstärkerschaltung mit regelbaren Widerständen der Nullpunkt (Spannungswert bei trockener

Kapillare) und die Meßverstärkung regulieren (Nullpunkt- und Verstärkereinstellung). Um möglichst genaue Werte erhalten zu können, wurden feststellbare 10-Gang-Wendelpotentiometer eingebaut.

Im Laufe der Untersuchungen zeigte es sich, daß zwei Faktoren einen wesentlichen Einfluß auf die Genauigkeit des Meßverstärkers ausübten:

2.5.4.2-2 Temperatureinflüsse

Messungen, bei denen geprüft wurde, wie der am Ausgang des Verstärkers angezeigte Spannungswert von der Temperatur im Verstärkergehäuse abhängt, ergaben eine Meßwertänderung von 0,27%, wenn die Temperatur um 1°C schwankte. Dieser Einfluß rührt daher, daß der Widerstand elektronischer Bauteile temperaturabhängig ist und hätte zu seiner Behebung mittels entsprechender Regelkreise einen erheblichen weiteren Aufwand an Elektronik erfordert.

Einfacher ließ sich dieses Problem lösen, indem der gesamte Meßverstärker in einem extra angefertigten, doppelwandigen Styroporgehäuse (Größe: $36 \times 30 \times 30$ cm) untergebracht wurde. Im Gehäuse befestigte, an einen Colora-Thermostat angeschlossene Kupferrohrspiralen sorgten für eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$. Die damit verbundene Spannungsschwankung von nur $\pm 0,008\%$ kann im Rahmen der Meßgenauigkeit (Abschn. 2.5.5) ebenfalls vernachlässigt werden.

Diese außerordentlich gute Temperaturkonstanz ließ sich allerdings nur deshalb erreichen, weil der zum Netzteil gehörende Transformator aus dem Gehäuse des Verstärkers entfernt und — durch entsprechende Zuleitungen mit dem Netzteil verbunden — außerhalb des Styroporschutzes angeordnet wurde. Die hohe Wärmeabgabe des Transformators nämlich hatte eine ausreichend gute Temperierung des Isoliergehäuses verhindert.

Sämtliche der Nullpunkt- und Verstärkereinstellung dienenden Regelwiderstände lassen sich über verlängerte Achsen von außen bedienen. Das Styroporgehäuse braucht daher zur Nullpunkt- und Verstärkereinstellung nicht geöffnet zu werden, womit eine stets gleichbleibende Temperierung der elektronischen Bauelemente während der gesamten Messung gewährleistet ist.

2.5.4.2-3 Einfluß von Wechselspannungsschwankungen

Am Labornetz wurden Wechselspannungsschwankungen bis zu ± 5 Volt gemessen. Damit verbunden waren Spannungsänderungen am Verstärker-Ausgang von $\pm 0,05\%$ des angezeigten Meßwertes, da sich Netzschwankungen auf die interne Betriebsspannung eines Gerätes übertragen.

Ein zwischen Labornetz und Meßverstärker geschalteter Wechselspannungsstabilisator (Philips, Typ PE 1400) liefert eine Spannung von 220 ± 1 Volt, woraufhin Meßwertschwankungen von nur noch maximal $\pm 0,01\%$ auftreten. Auch diese sind im Rahmen der Meßgenauigkeit (Abschn. 2.5.5) zu vernachlässigen.

Um Hochfrequenzeinstreuungen auf den Verstärker zu verhindern, wurde hinter den Stabilisator zusätzlich ein HF-Entstörer (Siemens B84101) geschaltet.

2.5.5 Eichung

Die Eichung der optoelektronischen Meßeinrichtung geschieht folgendermaßen:

Bei trockener Kapillare ist der Nullpunkt des Verstärkers derart zu regeln, daß das Voltmeter die Spannung 0,000 Volt ($s_{\text{leer},t}$) anzeigt, während bei vollständig mit Flüssigkeit gefüllter Kapillare mit Hilfe der Meßverstärkung der Wert 3,000 Volt ^{*}) (s_{voll}) eingestellt wird (Kalibrierung des Meßverstärkers).

Wie die in Abschn. 2.5.3.2 beschriebenen Messungen zeigten, liegt dann der "lineare Bereich" zwischen 0,3 und 2,6 Volt. Die Steigung $\partial(\Delta v)/\partial(\Delta s)$ der Ausgleichsgeraden ("Eichgeraden") durch die Funktion $\Delta v = f(\Delta s)$ dieses Bereiches entspricht dem Eichquotienten Q des Meßwertaufnehmers.

Als Mittel aus jeweils 7 der in Kapitel 2.5.3.2 geschilderten Messungen mit bidestilliertem Wasser ergaben sich für Q folgende Werte:

Volumenzunahme: $Q_z = (0,0114067 \pm 1 \cdot 10^{-6}) \text{ ml/Volt,}$

Volumenabnahme: $Q_a = (0,0114487 \pm 2 \cdot 10^{-6}) \text{ ml/Volt.}$

Damit läßt sich eine Gesamtvolumenänderung von 0,0262 ml vermessen.

Meßpunkte weichen von der Eichgeraden um maximal $\pm 0,004$ Volt ab. Eine genaue Analyse ergab jedoch, daß diese Abweichungen nicht im Sinne statistischer Streuungen auftreten, sondern systematisch erfassbar sind, und zwar mit einer Reproduzierbarkeit, die besser als $\pm 0,001$ Volt ist.

^{*}) Nur im Bereich zwischen 0 und 3 Volt bestand Linearität zwischen am Verstärkerausgang angezeigtem Spannungswert und Größe der Verstärkung — gemessen in Skalenteilen des Verstärkerregelwiderstandes.

Abb. 2-9 gibt Auskunft darüber. Sie zeigt die Abweichungen δs eines am Verstärkerausgang angezeigten Spannungswertes s von der Eichgeraden in Abhängigkeit der Größe des Wertes s .

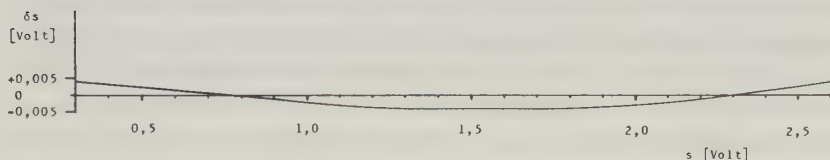


Abb. 2-9 Abweichung δs eines Spannungswertes s von der Eichgeraden in Abhängigkeit der Größe des Wertes s .

(Der Maßstab der δs -Achse ist gegenüber dem der s -Achse um den Faktor 10 vergrößert!)

Wird jeder Spannungswert gemäß den in Abb.2-9 wiedergegebenen Abweichungen korrigiert — dies läßt sich mühelos innerhalb weniger Minuten durchführen —, dann erhält man eine Meßgenauigkeit des optoelektronischen Aufnehmers von $\pm 0,001$ Volt oder $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ ml für Volumenzunahmen und $\pm 0,0015$ Volt oder $\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$ ml für Volumenabnahmen.

Es ergeben sich unterschiedliche Eichquotienten für die Volumenzu- und -abnahme, da beim Zurückziehen von Flüssigkeit aus einer Kapillare ein Flüssigkeitsfilm an der inneren Glaswand haften bleibt. Die Bestrahlungsstärke des Meßelementes bei vollständig getrockneter Kapillare ist daher geringfügig niedriger als bei entleerter mit Flüssigkeitsfilm. Deshalb wird der Wert $s_{\text{leer},f}$ (leere Kapillare mit Flüssigkeitsfilm) größer als 0,000 Volt ($s_{\text{leer},t}$ — völlig trockene Kapillare) und die Differenz ($s_{\text{voll}} - s_{\text{leer},f}$) kleiner als 3,000 Volt ($s_{\text{voll}} - s_{\text{leer},t}$). Da die Spannungsdifferenz im Nenner des Eichquotienten auftaucht, muß also gelten: $Q_a > Q_7$.

Dies wurde auch tatsächlich gefunden.

Ein Flüssigkeitsfilm in einer Kapillare läßt sich nicht völlig reproduzieren. Der Eichquotient Q_z (Volumenzunahme) konnte deshalb genauer ermittelt werden als Q_a (Abnahme).

Lösungen verschiedener Substanzen und verschiedener Konzentrationen haben für Infrarotstrahlen unterschiedliche Brechungsindices. Bei vollständig mit Flüssigkeit gefüllter Kapillare wird daher die Bestrahlungsstärke des Meßelementes geringfügig, jedoch meßbar, auch von der Art und Konzentration der Lösung beeinflusst, so daß bei gleicher Verstärkereinstellung unterschiedliche Werte s_{voll} resultieren. Man kann jedoch Flüssigkeit und Meßverstärkung aufeinander abstimmen, indem man letztere solange verändert, bis bei vollständig gefüllter Kapillare die Spannung 3,000 Volt angezeigt wird. Dann gelten die oben angegebenen, durch Eichung mit reinem Wasser erhaltenen Werte auch für jegliche Art verdünnter, wäßriger Lösungen.

Die Daten der beschriebenen Meßanordnung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Kalibrierung des Meßverstärkers auf die Werte 0,000 Volt bei völlig trockener und 3,000 Volt bei gänzlich mit Flüssigkeit gefüllter Kapillare,
- Meßbereich zwischen 0,3 und 2,6 Volt,
- Eichquotienten:
 $Q_z = (0,011407 \pm 1 \cdot 10^{-6}) \text{ ml/Volt}$ (Volumenzunahme),
 $Q_a = (0,011449 \pm 2 \cdot 10^{-6}) \text{ ml/Volt}$ (Volumenabnahme),
- insgesamt vermessbare Volumenänderung: 0,0262 ml,
- Meßgenauigkeit: $\pm 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$ für Volumenzunahme,
 $\pm 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ ml}$ für Volumenabnahme.

Die Meßgenauigkeit des optoelektronischen Meßwertaufnehmers ist damit etwa doppelt so groß wie die einer langen Kapillare mit 0,2 oder 0,3 mm Innendurchmesser. Gegenüber der Genauigkeit des RMG-Gerätes konnte eine Steigerung um das etwa 40-fache erzielt werden.

2.6 Die Automation des dilatometrischen Meßvorganges

2.6.1 Prinzipielles

Die dilatometrische Messung wurde vollständig automatisiert, um wegen der damit verbundenen — manuell nicht erreichbaren — Gleichmäßigkeit des Meßvorganges eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit zu erzielen.

Der zeitliche Aufwand, einen solchen komplexen Meßablauf, wie er für die Dilatometrie notwendig ist, zu automatisieren, ist zunächst sehr groß. Wenn aber die Automation erst einwandfrei arbeitet, erspart sie für jede einzelne Messung erheblich Zeit.

Zunächst wird nachfolgend der prinzipielle Ablauf einer Messung beschrieben, um zu zeigen, welche Arbeitsvorgänge von einer Automation übernommen werden müssen:

Nachdem mittels einer Schlauchpumpe der Zugaberaum des Dilatometers mit Zugabelösung und der Reaktionsraum mit Vorlage-lösung gefüllt worden sind, werden der Magnetrührer und der Meßwertaufnehmer angeschlossen, der Flüssigkeitsmeniskus in den "linearen Meßbereich" (Abschn. 2.5.3.2) gebracht und das Styroporgehäuse verschlossen.

Es beginnt nun die Wartezeit bis zur Konstanz des Meßwertes bei der Dilatometerumdrehung Null ("N-Wartezeit").

Während dieser Zeit kommt es innerhalb des temperierten Styroporgehäuses zum Temperatenausgleich zwischen allen Teilen der Apparatur. Das Gleichgewicht macht sich als konstanter Meniskusstand in der Kapillare bemerkbar.

Die N-Wartezeit beträgt erfahrungsgemäß $1\frac{3}{4}$ Stunden.

Danach fängt der eigentliche Meßvorgang an:

Die Dilatometerspindel wird um ein bestimmtes Intervall ΔU gedreht, wobei sich ein entsprechender Teil der Vorlage- und Zugabelösung im Reaktionsraum vermischt.

Dieses Mischen ist mit einer mehr oder weniger großen Wärmetönung (Mischungs- und/oder Reaktionswärme) verbunden. Deshalb verändert sich zunächst nach jedem Mischungsvorgang der Meßwert eine Zeit lang (Wartezeit bis zur Konstanz eines Meßwertes nach teilweisem Mischen der Lösungen: "M-Wartezeit") und ändert sich erst dann nicht mehr, wenn alle überschüssige Wärme an die Badflüssigkeit des Thermostaten abgegeben worden ist. Nun kann der Meßwert registriert werden. Ist dies geschehen, beginnt mit erneutem Drehen der Dilatometerspindel der nächste Meßzyklus.

Von Meßzyklus zu Meßzyklus verschiebt sich der Dilatometerkolben immer mehr und berührt schließlich die obere Titanplatte. Damit ist die maximale Umdrehungszahl $U_{\max}$ erreicht, die Zugabelösung verbraucht und die gesamte Messung abgeschlossen.

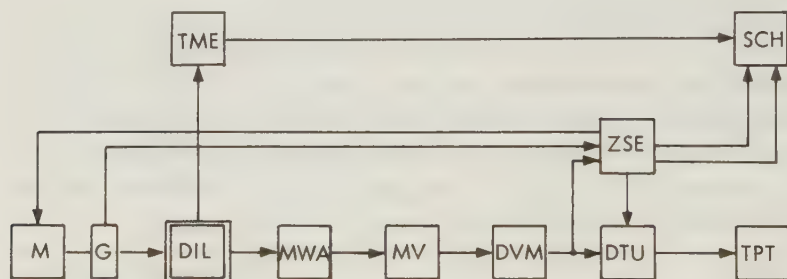


Abb. 2-10 Blockschaltbild der Automation

- M - Motor
- G - Getriebe
- DIL - Dilatometer
- TME - Temperaturmeßeinrichtung
- MWA - Meßwertaufnehmer
- MV - Meßverstärker
- DVM - Digitalvoltmeter
- DTU - Datentransfereinheit
- ZSE - Zentrale Steuereinheit
- TPT - Teleprint-Terminal
- SCH - Schreiber

Abbildung 2-10 gibt in Form eines Blockschaltbildes alle zur Automation des dilatometrischen Meßablaufes benötigten Teile wieder und deutet durch Pfeile ihren funktionellen Zusammenhang an.

Das Dilatometer, die Temperaturmeßeinrichtung, der Meßwert-aufnehmer und der Meßverstärker wurden schon beschrieben. Deshalb werden nachstehend nur die übrigen, in Abb. 2-10 wiedergegebenen Apparate erläutert.

2.6.2 Teile der Automation

2.6.2.1 Motor und Getriebe

Der Motor M (Heidolph Elektro KG) ist über ein Untersetzungsgetriebe G mit der Dilatometerspindel verbunden und bewirkt durch ihr Drehen den Übertritt von Zugabelösung in den Reaktionsraum. Die Drehgeschwindigkeit (5 Spindelumdrehungen pro Minute) wurde so gewählt, daß der mit der Aufwärtsbewegung des Dilatometerkolbens verbundene, minimale Unterdruck im Reaktionsraum klein genug ist, um nicht als Meniskusverschiebung in der Meßkapillare bemerkt zu werden.

Das Getriebe enthält einen Impulsgeber, der es einem Zähler der zentralen Steuereinheit ZSE ermöglicht, die Dilatometerumdrehungen elektrisch zu registrieren.

2.6.2.2 Teleprint- Terminal

Das Teleprint-Terminal TPT (Teleprint GmbH, Typ ASR 390) dient der Datenausgabe und druckt die am Digitalvoltmeter angezeigten Meßwerte s in Abhängigkeit der Dilatometerumdrehungen U aus.

2.6.2.3 Schreiber

Zusätzlich zum Terminal wurde als 2. Peripheriegerät ein x-t-Kompensationsschreiber mit zwei Meßkanälen verwendet (Rikadenki Kogyo Co., LTD., Typ B 34).

Er hat folgende Aufgaben:

1. Graphische Darstellung der Funktion $s = f(U)$

Die Wiedergabe der Funktion $s = f(U)$ wird dabei von der zentralen Steuereinheit ZSE in zweifacher Weise geregelt:

- a) Die ZSE sorgt dafür, daß der Papiervorschub des Schreibers nur solange eingeschaltet ist, wie der Motor M die Dilatometerspindel dreht. Dadurch wird die Schreiber-Zeitachse proportional zur Zahl der Dilatometerumdrehungen.
- b) Die Meßwert-Registrierung auf der x-Achse erfolgt diskontinuierlich in Form einzelner Punkte. Bei jedem Meßzyklus löst die ZSE den Punktdruck erst dann aus, wenn die M-Wartezeit vorüber ist.

2. Wiedergabe der Temperaturkonstanz am Dilatometer

Mit der Temperaturmeßeinrichtung TME kann ständig die Temperatur am Eingang des Dilatometer-Temperiermantels elektrisch überwacht werden. Zur Kontrolle ihrer Konstanz wird sie auf einem 2. Kanal des Schreibers kontinuierlich aufgezeichnet.

2.6.2.4 Datentransfereinheit

Die Datentransfereinheit DTU (Solartron, Typ 3240) verarbeitet die vom Digitalvoltmeter (Hartmann & Braun Digital GmbH, Typ M 44 ABH) eingegebenen Meßwerte.

Eine in der DTU befindliche Digitaluhr fragt in einstellbaren Intervallen das Digitalvoltmeter ab und sorgt nach jeder Abfrage für den sofortigen Meßwertausdruck auf dem Teleprint-Terminal.

Ein Abfragezyklus (regelmäßig in einstellbaren Intervallen erfolgende Abfragen) wird am Beginn der N- und jeder M-Wartezeit von der ZSE eingeleitet.

a) Abfrage während der N-Wartezeit

Das Intervall beträgt 5 Minuten und die gesamte Abfragedauer $1^3/4$ Stunden. Diese beiden Werte waren in ausgedehnten Vorversuchen als optimal erkannt worden und daher für alle dilatometrischen Messungen fest eingestellt.

b) Abfrage während einer M-Wartezeit

Die M-Wartezeit hängt von der Größe der bei einer dilatometrischen Messung auftretenden Mischungswärme ab und muß daher für jede Messung gesondert ermittelt werden.

Hat man bereits eine Reihe von Messungen durchgeführt, dann lassen sich aus den dabei erhaltenen M-Wartezeiten diejenigen ähnlicher Messungen

- Messungen gleicher Substanzen jedoch mit unterschiedlichen Konzentrationen der Stammlösungen,
- Messungen mit chemisch verwandten Verbindungen, oder überhaupt
- ähnliche Arten von Messungen (Verdünnungsmessungen, Mischungsmessungen)

sehr leicht vorhersagen und können deshalb schon vor Beginn eines Meßvorganges fest in die ZSE eingegeben werden.

So waren z.B. beim überwiegenden Teil aller Verdünnungsmessungen die Werte schon nach 40 Sekunden konstant.

Bei von vornherein bekannter M-Wartezeit ist nur ein einziger Meßwertausdruck an ihrem Ende notwendig.

Läßt sich die M-Wartezeit nicht vorher abschätzen, dann wird sie nach erstem, teilweisem Vermischen der Lösungen während der ersten Abfragezyklen ermittelt. Gemäß der zu erwartenden Größe der Mischungswärme stellt man dazu das Abfrageintervall

auf 10, 20 oder 60 Sekunden ein und prüft an Hand der vom Terminal regelmäßig ausgedruckten Zahlen, ab wann die Meßwerte konstant bleiben. Hat man auf diese Weise die M-Wartezeit herausgefunden, kann man den Meßwertausdruck wiederum auf einen einzigen an ihrem Ende beschränken.

2.6.2.5 Zentrale Steuereinheit

2.6.2.5-1 Allgemeines

Die zentrale Steuereinheit ZSE wurde selbständig entworfen und enthält im wesentlichen

- ein Netzteil,
- ein Regelsystem aus insgesamt 10 elektrischen Impulszählern mit Vorwahl (Firma Hengstler),
- zwei Impulsgeber (Firma Sodeco, Frequenz 1 bzw. 10 Impulse pro Minute) und
- ein System von Relais.

Die Relais führen die Schaltvorgänge aus, und die regelmäßig Signale liefernden Impulsgeber dienen der Zeitkontrolle. Jeder Impulszähler sorgt dafür, daß prinzipiell 2 verschiedene Operationen stattfinden können: Die eine, solange die vom Zähler empfangene Impulszahl kleiner, und die andere, sobald jene größer als der eingegebene Vorwahlwert ist. Mittels des Impulszähler-Regelsystemes in Verbindung mit den internen Zeitgebern, der Datentransfereinheit und den extern empfangenen Umdrehungsimpulsen des Dilatometers läßt sich der gesamte dilatometrische Meßvorgang steuern.

2.6.2.5-2 Dateneingabe

Vor Beginn einer Messung werden der ZSE folgende Daten in Form von Vorwahlwerten eingegeben:

1. Dauer der N-Wartezeit ($1\frac{3}{4}$ Stunden)
2. Abfrageintervall während der N-Wartezeit (5 Minuten)
3. Dauer der M-Wartezeit (zwischen 20 Sek. und einigen Min.)
4. Abfrageintervall während der M-Wartezeit
 - a) Ist die M-Wartezeit von vornherein bekannt, wird nur eine einzige Abfrage am Ende eingeleitet.
 - b) Die Abfrageintervalle betragen 10, 20 oder 60 Sekunden, wenn die M-Wartezeit nach erstem, teilweisem Vermischen der Lösungen ermittelt wird.
5. Umdrehungsintervalle des Dilatometers

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Verdünnungs- und Mischmessungen werden im Laufe eines Meßvorganges die Konzentrationsunterschiede zwischen Vorlage- und Zugabelösung immer geringer, weshalb auch in der Kapillare die Meniskusverschiebungen pro Zugabemenge abnehmen.

Man kann jedoch erreichen, daß diese vom Meßwertaufnehmer registrierten Volumenänderungen ähnlich groß werden, indem man während einer Messung die Zugabemenge steigert. Dies vereinfacht die spätere Auswertung und verkürzt außerdem die Gesamt-Meßdauer.

Die Flüssigkeiten werden daher in 4 verschiedenen, frei wählbaren Umdrehungsintervallen ΔU_1 , ΔU_2 , ΔU_3 und ΔU_4 vermischt. Meist wurden die Intervalle 1, 2, 4 und 8 Umdrehungen pro Zugabe eingestellt.

6. Reihenfolge der Umdrehungsintervalle

Die Reihenfolge der gewählten Intervalle ΔU läßt sich ebenfalls beliebig gestalten.

Sie sah beim überwiegenden Teil der Messungen folgendermaßen aus:

Umdrehungsintervall	Umdrehung	$U_{m,i}$
$\Delta U_1 = 1$ Umdr.	0 bis 10	$U_{m,1} = 10$
$\Delta U_2 = 2$ Umdr.	10 bis 24	$U_{m,2} = 24$
$\Delta U_3 = 4$ Umdr.	24 bis 60	$U_{m,3} = 60$
$\Delta U_4 = 8$ Umdr.	60 bis 148	$U_{m,4} = 148$

Damit der gewünschte Ablauf der Umdrehungsintervalle gewährleistet ist, müssen der ZSE die Umdrehungszahlen $U_{m,i}$ ($i = 1$ bis 4) eingegeben werden. Das Intervall ΔU_i wird dann zwischen den Umdrehungen $U_{m,i-1}$ und $U_{m,i}$ abgerufen.

$U_{m,4}$ entspricht dabei gleichzeitig der maximalen Umdrehungszahl U_{max} .

2.6.2.5-3 Funktionen

Die zentrale Steuereinheit erfüllt folgende Funktionen:

1. Sie kontrolliert die Dauer der N-Wartezeit,
2. startet am Ende der N-Wartezeit den Motor M,
3. empfängt vom Getriebe G je einen Impuls pro Umdrehung des Dilatometers,
4. bringt den Motor wieder zum Stehen, sobald das vorgegebene Umdrehungsintervall erreicht ist,
5. sorgt dafür, daß parallel zum Betrieb des Motors auch der Papiervorschub des Schreibers eingeschaltet ist,
6. leitet unmittelbar nach Beendigung der Motorumdrehungen den Abfragezyklus der DTU während der M-Wartezeit ein,
7. kontrolliert die Dauer der M-Wartezeit,

8. betätigt am Ende der M-Wartezeit den Punktdrucker des Schreibers
(der zur gleichen Zeit stattfindende Meßwertausdruck auf dem Teleprint-Terminal wird von der DTU gesteuert),
9. prüft, ob die maximale Umdrehungszahl erreicht ist, und
10. leitet, solange dies nicht der Fall ist, durch erneutes Starten des Motors den nächsten Meßzyklus ein.
11. Während der sich wiederholenden Meßzyklen regelt sie die Reihenfolge der 4 vorgewählten Umdrehungsintervalle und
12. schaltet schließlich bei $U_{\max}$ die gesamte Apparatur aus.

2.6.3 Programmablauf

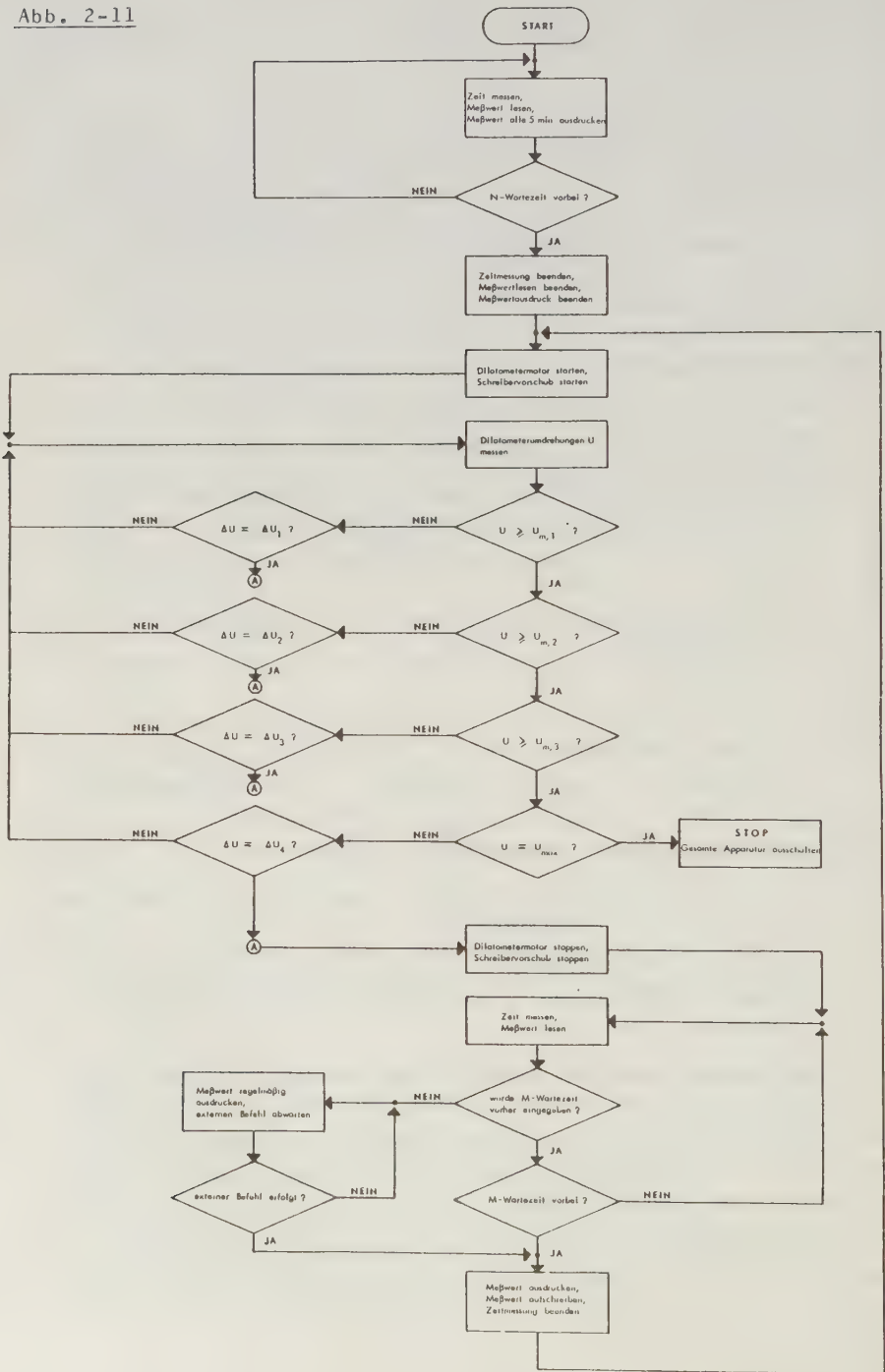
Nach Eingabe der in Abschnitt 2.6.2.5-2 aufgezählten Daten — bei einer nachfolgenden Messung braucht nur ein gegenüber der vorangegangenen Messung veränderter Wert neu eingegeben zu werden — wird der gesamte Meßvorgang durch Betätigen des zur ZSE gehörenden Startschalters eingeleitet.

Daraufhin läuft die Messung gemäß dem von der zentralen Steuereinheit gelenkten Programmablauf

— er ist als Flußdiagramm in Abb. 2-11 dargestellt — automatisch ab. (Meßdauer je nach Größe der M-Wartezeit $2^{1/2}$ bis 6 Stunden.)

Am Ende werden durch Unterbrechen der zentralen Versorgungsspannung alle zur Automation gehörenden Apparate abgeschaltet. Am Teleprint-Terminal liegt ein vollständiger Ausdruck aller Meßwerte vor und der Schreiber hat die Funktion $s = f(U)$ gezeichnet. Der am Dilatometer gemessene, auf dem zweiten Schreiberkanal registrierte Temperaturverlauf gibt Auskunft über etwa aufgetretene Temperaturschwankungen — die häufigste Störursache bei dilatometrischen Messungen.

Abb. 2-11



2-7 Meßgenauigkeit der optoelektronisch registrierten, voll-automatisch gesteuerten dilatometrischen Messung

Eine Hauptproblematik der vorliegenden Arbeit liegt im Bestimmen äußerst kleiner Mischungsmolvolumen (Abschn. 2.4.2 und 4). Aus einer dilatometrischen Messung erhält man dabei ein 1:1-Mischungsmolvolumen $V_{M,c}$ [ml/mol] (Abschn. 4.1.1.4) gemäß

$$V_{M,c} = \frac{1000 \cdot Q \cdot \Delta S_{1:1}}{c \cdot V_0 \cdot 2}$$

aus

- dem Eichquotienten Q [ml/Volt] des optoelektronischen Meßwertaufnehmers,
- der Konzentration c [mol/l] der Lösungen,
- dem Nullvolumen V_0 [ml] des Dilatometers und
- der um die Wasser-Wasser-Messung und um die Abweichung δs von der Eichgeraden korrigierten Meßwertänderung $\Delta S_{1:1}$ [Volt] am 1:1-Mischungspunkt (Abschn. 2.1.4.2 und 2.1.4.3).

Für $\Delta S_{1:1}$ gilt:

$$\Delta S_{1:1} = s_{1:1} - s_0 - \Delta v_{Dil,1:1}$$

mit

- s_0 , dem Meßwert* bei der Spindelumdrehung Null,
- $s_{1:1}$, dem Meßwert* am 1:1-Mischungspunkt (134,75 Spindelumdrehungen) und
- $\Delta v_{Dil,1:1}$, dem Wert der Wasser-Wasser-Korrektur am 1:1-Mischungspunkt ($\Delta v_{Dil} \cdot 134,75$, Kap. 2.1.4.3).

* Unter einem Meßwert wird nachfolgend stets ein um die Abweichung δs von der Eichgeraden korrigierter Wert verstanden.

Der maximale Absolutfehler von $\Delta S_{1:1}$ summiert sich aus

- den Absolutfehlern von $s_{1:1}$ und s_0
(je $\pm 0,001$ Volt für Volumenzunahme, bzw.
je $\pm 0,0015$ Volt für Volumenabnahme, Kap. 2.5.5) sowie
- der Reproduzierbarkeit des 1:1-Mischungspunktes
($\pm 2 \cdot 10^{-5}$ ml bzw. $\pm 0,002$ Volt) zu

$\pm 0,004$ Volt (Volumenzunahme) bzw.

$\pm 0,005$ Volt (Volumenabnahme).

Der Relativfehler von $\Delta S_{1:1}$ hängt dann vom Ausmaß der Meßwertänderung ab: Bei einer Meßwertänderung von 2,3 Volt (Gesamt-Meßumfang des optoelektronischen Meßwertaufnehmers, Abschn. 2.5.5) beträgt der Fehler von $\Delta S_{1:1}$ 0,18% bzw. 0,22% (Volumenzu- bzw. abnahme). Kleinere Meßwertänderungen ergeben entsprechend höhere Relativfehler.

Den maximalen Relativfehler von $V_{M,c}$ erhält man aus der Summe der Relativfehler von

Q (0,02%, Abschn. 2.5.5),

c (höchstens 0,1%),

V0 (0,002%, Abschn. 2.1.4.1) und

$\Delta S_{1:1}$ (gleich oder größer als 0,18%).

Der ausschlaggebende Faktor für die Genauigkeit, mit der ein 1:1-Mischungsmolvolumen ermittelt werden kann, ist damit die Unsicherheit der $\Delta S_{1:1}$ -Bestimmung. Im Vergleich dazu können — insbesondere bei den in der vorliegenden Arbeit überwiegend durchgeführten Messungen sehr kleiner Volumenänderungen (unter $1,5 \cdot 10^{-2}$ ml, bzw. unter 1,5 Volt) — die Fehler von Q, V0 und c vernachlässigt werden. Größere Volumenänderungen lassen den Konzentrationsfehler an Bedeutung gewinnen.

Analoge Verhältnisse wie bei den 1:1-Mischungsmolvolumen gelten auch für die Genauigkeit der Bestimmung scheinbarer Molvolumen (Abschn. 3.1).

Je nach der Größe der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Volumenänderungen (zwischen $4 \cdot 10^{-5}$ und $2,5 \cdot 10^{-2}$ ml) ergeben sich für die Mischungsmolvolumen und scheinbaren Molvolumen ϕ Absolutfehler etwa zwischen 0,005 und 0,0005 ml/mol (Abschn. 3 und 4). Damit ist es erstmals möglich geworden, molare Volumenänderungen derart genau zu ermitteln, daß die Unsicherheit der Bestimmung erst in der 3. oder 4. Stelle hinter dem Komma liegt. Die bisher erreichte Genauigkeit betrug maximal $\pm 0,01$ ml/mol [7, 12 - 23, 50, 75 - 79, 81 - 89].

Durch die Verwirklichung der vollautomatisch gesteuerten dilatometrischen Messung, deren Volumenänderung optoelektronisch registriert wird, konnte also gegenüber der herkömmlichen Arbeitsweise die Meßgenauigkeit um ein Vielfaches gesteigert werden. Damit war die Voraussetzung geschaffen, die der Problematik der vorliegenden Arbeit entsprechenden Messungen äußerst kleiner Volumenänderungen mit hinreichender Präzision durchführen zu können.

3. Das scheinbare Molvolumen von Nichtelektrolyten in binären Systemen

3.1 Verdünnungsmessungen

3.1.1 Prinzipielles

Wird im Dilatometer die Volumenänderung beim Mischen einer Lösung mit reinem Wasser gemessen, nennt man diese Art der dilatometrischen Messung "Verdünnungsmessung".

Das Vermischen von Lösung und Wasser erfolgt dabei schrittweise. Das Ausmaß der Vermischung bzw. Verdünnung ist proportional zur Kolbenverschiebung und damit zur Umdrehung U_i der Spindel, die Volumenänderung proportional zur Meniskusverschiebung in der Meßkapillare — ausgedrückt als Spannungsänderung ΔS_i (Abschnitt 3.1.3.1) —.

Als primäres Ergebnis einer Verdünnungsmessung erhält man daher die Funktion $\Delta S_i = f(U_i)$. Sie entspricht der durch Konzentrationsänderung bedingten Änderung des scheinbaren Molvolumens des gelösten Stoffes relativ zu seinem scheinbaren Molvolumen in der bei der Verdünnungsmessung benutzten Stammlösung.

3.1.2 Arten der Verdünnungsmessungen

Eine Verdünnungsmessung läßt sich auf zweierlei Weisen durchführen:

Wird der Reaktionsraum des Dilatometers mit Wasser und der Zugaberaum mit Stammlösung (Konzentration c_0) gefüllt ("Verdünnung mit Wasservorlage"), dann erhält man bei Verwendung des in Abschnitt 2.1 beschriebenen Dilatometers das scheinbare Molvolumen ϕ des gelösten Stoffes im Konzentrationsbereich etwa zwischen Null und $c_0/2$.

Füllt man umgekehrt den Reaktionsraum mit Lösung und gibt Wasser hinzu ("Verdünnung mit Substanzvorlage"), gewinnt man ϕ zwischen $c_0/2$ und c_0 .

Beide Meßkurven überlappen im Bereich um $c_0/2$. Mit diesen zwei Arten dilatometrischer Verdünnungsmessungen — es werden jeweils etwa 30 bis 40 Meßpunkte aufgenommen — läßt sich der große Konzentrationsbereich zwischen Null und c_0 experimentell erfassen.

3.1.3 Auswertung der Verdünnungsmessungen

3.1.3.1 Das "relative" scheinbare Molvolumen ϕ

Ist ϕ_i das — auf das willkürlich gleich Null gesetzte scheinbare Molvolumen in der Stammlösung bezogene (ϕ_{c_0} ist gleich Null) — scheinbare Molvolumen eines Stoffes bei der Konzentration c_i ("relatives" scheinbares Molvolumen, Einheit ml/mol), dann erhält man aus $\Delta S_i = f(U_i)$ die Funktion $\phi_i = f(c_i)$ über folgende Beziehungen:

1. Verdünnungsmessung mit Wasservorlage:

$$\phi_i = \frac{10^3 \cdot Q \cdot \Delta S_i}{K \cdot c_0 \cdot U_i} \quad \text{und} \quad c_i = \frac{K \cdot c_0 \cdot U_i}{V_0 + K \cdot U_i}.$$

2. Verdünnungsmessung mit Substanzvorlage:

$$\phi_i = \frac{10^3 \cdot Q \cdot \Delta S_i}{V_0 \cdot c_0} \quad \text{und} \quad c_i = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + K \cdot U_i}.$$

Dabei sind

Q — der Eichquotient der optoelektronischen Meßeinrichtung [ml/Volt],

- K - die Zugabe pro Umdrehung des Dilatometers [ml/U],
 V_0 - das Nullvolumen des Dilatometers [ml],
 U_i - die i-te Spindelumdrehung des Dilatometers,
 c_0 - die Konzentration der Stammlösung [mol/l],
 c_i - die Konzentration im Reaktionsraum des Dilatometers bei der i-ten Spindelumdrehung und
 ΔS_i - die Differenz zwischen dem um die Abweichung δs von der Eichgeraden und die Wasser-Wasser-Messung korrigierten Meßwert bei der i-ten Spindelumdrehung und dem entsprechend korrigierten Meßwert bei der Spindelumdrehung Null ($\Delta S_i = S_i - S_0$).

3.1.3.2 Das "absolute" scheinbare Molvolumen Φ

Will man das absolute scheinbare Molvolumen bestimmen (also nicht relativ zur Stammlösung), muß das scheinbare Molvolumen Φ_{c_0} des Stoffes in der Stammlösung (Konzentration c_0) mittels Dichtemessung ermittelt werden.

Das absolute scheinbare Molvolumen eines Stoffes bei der Konzentration c_i sei Φ_i genannt. Dann ist

$$\Phi_i = \Phi_i + \Phi_{c_0} \quad . \quad (14)$$

Für das absolute scheinbare Molvolumen bei unendlicher Verdünnung Φ_0 gilt also speziell:

$$\Phi_0 = \Phi_0 + \Phi_{c_0} \quad . \quad (15)$$

Der Zusammenhang zwischen Φ und ϕ wird durch Abbildung 3-1 verdeutlicht. Dort ist auf der linken Seite der Ordinate das absolute, auf der rechten Seite das relativ zur Stammlösung ermittelte scheinbare Molvolumen des gelösten Stoffes aufgetragen. Während Φ von Nichtelektrolyten stets positiv ist, kann ϕ und damit ϕ_0 sowohl negativ (bei hydrophilen* Verbindungen, dieser Fall ist in Abb. 3-1 wiedergegeben) als auch positiv sein (bei hydrophoben* Stoffen).

* siehe Abschnitt 3.2.1.3

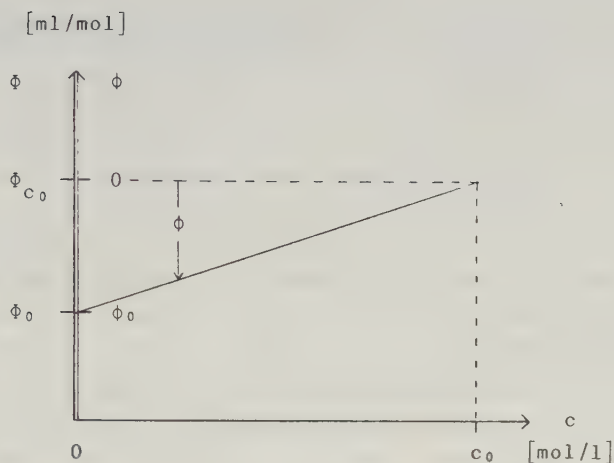


Abb. 3-1 Zusammenhang zwischen dem "absoluten" (Φ) und dem "relativen" (ϕ) scheinbaren Molvolumen.

c_0 — Konzentration der bei der dilatometrischen Messung verwendeten Stammlösung

Wie exakt die Funktion $\Phi = f(c)$ erhalten werden kann, hängt lediglich von der Genauigkeit der dilatometrischen Meßtechnik ab. In die Φ_0 -Ermittlung gehen jedoch zusätzlich Meßfehler bei den Dichtebestimmungen der Stammlösungen ein. Die dilatometrisch gewonnene Konzentrationsabhängigkeit einer Verbindung läßt sich daher prinzipiell genauer erhalten als das absolute scheinbare Molvolumen Φ_0 bei unendlicher Verdünnung.

3.2 Die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens

3.2.1 Allgemeines

3.2.1.1 Auswahl der untersuchten Verbindungen

In der vorliegenden Arbeit wird die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von Alkoholen mit maximal 6 Hydroxylgruppen, von Sacchariden und von Harnstoff gemessen.

Alkohole mit ihren unterschiedlich vielen OH-Gruppen wurden deshalb ausgewählt, weil sie ein in sich geschlossenes System bilden, in dem der Zusammenhang zwischen dem scheinbaren Molvolumen eines Stoffes und seiner Molekülzusammensetzung besonders variabel geprüft werden kann.

Mit den Sacchariden konnten die Messungen auch auf Hydroxylgruppen enthaltende Nichtelektrolyte mit mehr als 6 OH-Gruppen ausgedehnt werden.

Harnstoff schließlich wurde vermessen, weil es für nötig befunden wurde, von Sangster [52] veröffentlichte Ergebnisse über das ternäre System Saccharose/Harnstoff/Wasser nachzuprüfen.

Bis auf wenige Ausnahmen haben alle Verbindungen den Vorteil guter Wasserlöslichkeit.

3.2.1.2 Vermessene Konzentrationsbereiche

Bezüglich der Konzentration wird das Augenmerk hauptsächlich auf verdünnte Lösungen gerichtet (c etwa zwischen 0,005 und 0,5 mol/l). Denn für diesen Konzentrationsbereich lagen nur wenig zuverlässige Messungen der zuvor erwähnten Verbindungen vor. Scheinbare Molvolumen wurden nämlich bisher praktisch ausschließlich über Dichtemessungen unter Verwendung der Gleichung (18) ermittelt. Da in dieser Beziehung die Dichtedifferenz ($d_w - d_{c_0}$) enthalten ist, sind im stark verdünnten

Bereich mittels Gleichung (18) berechnete scheinbare Molvolumen mit großen Fehlern behaftet.

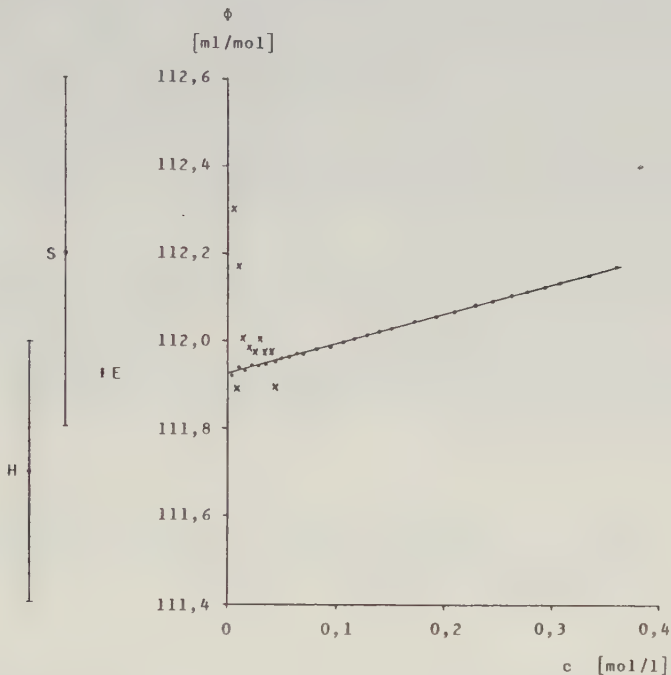


Abb. 3-2 Vergleich der Meßpunktsstreuungen eigener Messungen mit denen anderer Autoren am Beispiel von Glukose.

- Φ - absolutes scheinbares Molvolumen,
- c - Konzentration,
- - eigene Meßpunkte (vollautomatische dilatometrische Messung),
- x - Meßpunkte von Franks [13] (Dichtemessungen).

Meßfehler der Φ_0 -Werte von Glukose:

- H - Hoiland [14],
- S - Shahidi [15],
- E - eigene Messung.

Um dies zu verdeutlichen, sind exemplarisch in Abb. 3-2 Meßpunkte eigener Messungen und solche von Franks [13] wiedergegeben (Glukose). Wie man sieht, sind die Meßpunktsstreuungen

der eigenen Messungen unvergleichlich niedriger als bei Franks. In Ermangelung weiterer Literaturangaben über einzelne Meßpunkte bei $\phi = f(c)$ - Bestimmungen zeigt Abb. 3-2 weiterhin in der Literatur gefundene Meßfehler der ϕ_0 -Werte von Glukose (Shahidi [15], Hoiland [14]). Aus der Größe jener Fehler muß bei diesen Autoren auf eine noch stärkere als bei Franks vorhandene Streuung der Meßpunkte im verdünnten Konzentrationsbereich geschlossen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei vielen Verbindungen das scheinbare Molvolumen bis zu einer oberen Konzentration von 1 mol/l ermittelt. Verbindungen mit sehr niedrigem Molekulargewicht wurden auch in höherem Konzentrationsbereich (bis 2,0 mol/l) vermessen.

3.2.1.3 Prinzipieller Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von Nichtelektrolyten in verdünnten Lösungen

Abbildung 3-3 zeigt die Konzentrationsabhängigkeiten des scheinbaren Molvolumens von Butanol-1, 1.4-Butandiol, Sorbit und Saccharose *. Diese Kurven spiegeln exemplarisch die Verhältnisse aller insgesamt 23 vermessenen Verbindungen wider. Zur Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens in verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten läßt sich allgemein nämlich folgendes feststellen:

Bei Verbindungen, bei denen der Kohlenwasserstoffanteil überwiegt — diese sollen hydrophobe Verbindungen genannt werden —, nimmt das scheinbare Molvolumen mit zunehmender Konzentration ab (bei einer Verdünnungsmessung beobachtet man eine Volumenzunahme). Bei Verbindungen mit kleinem Kohlen-

* Graphische Darstellungen der Funktionen $\phi = f(c)$ weiterer Verbindungen finden sich im Abschnitt 4.2.2.3-2.

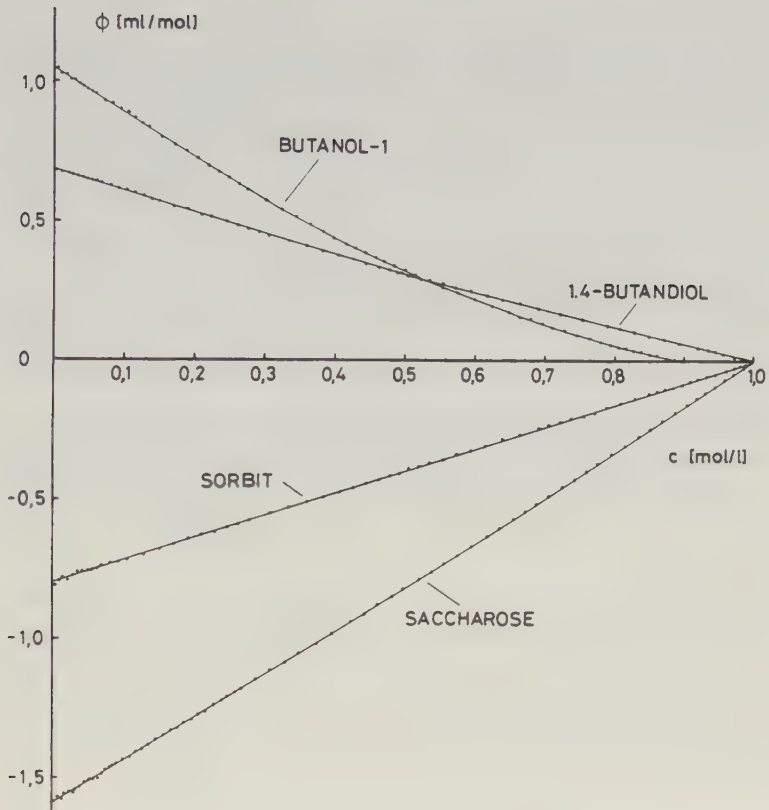


Abb. 3-3 Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens am Beispiel zweier hydrophober und zweier hydrophiler Verbindungen

wasserstoffanteil und relativ viel Hydroxylgruppen — hydrophile Verbindungen — steigt das scheinbare Molvolumen mit zunehmender Konzentration an (bei einer Verdünnungsmessung tritt eine Volumenabnahme auf).

Von den Verbindungen der Abb. 3-3 sind Butanol-1 und 1,4-Butandiol typische Beispiele für hydrophobe Stoffe, während Sorbit und Saccharose hydrophile Substanzen verkörpern.

Das verschiedene volumetrische Verhalten hydrophiler und hydrophober Stoffe wird oft mit unterschiedlichen Einflüssen auf die Struktur des Lösungsmittels Wasser in Verbindung gebracht [1, 19, 26, 103 bis 107] . Hydrophile Stoffe sollen dabei eine Strukturabnahme, hydrophobe dagegen eine Strukturzunahme in der Lösung verursachen, was mit entgegengesetzten Volumenänderungen verbunden ist.

Detaillierte Deutungen dieses Problems unterscheiden sich jedoch zum Teil erheblich [19, 26, 103, 105 bis 107] . Dies hat zu heftiger Kritik jener Erklärungsweisen geführt [108].

Da schon über die Struktur reinen Wassers keine einheitlichen Vorstellungen existieren [1, 105, 109], soll auf molekulare Interpretationen des Einflusses gelöster Teilchen auf die Wasserstruktur an dieser Stelle verzichtet werden.

Wie Abbildung 3-3 zeigt, ändert sich im Bereich der verdünnten Lösungen (am Beispiel Butanol-1 zwischen c gleich Null und c gleich 0,25 mol/l) das scheinbare Molvolumen Φ linear mit der Konzentration, so daß die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens dort allgemein durch folgende Gleichungen wiedergegeben wird:

$$\Phi = \Phi_0 + b_v \cdot c \quad \text{bzw.} \quad (16)$$

$$\phi = \phi_0 + b_v \cdot c \quad . \quad (17)$$

Dabei sind Φ_0 bzw. ϕ_0 die scheinbaren Molvolumen bei unendlicher Verdünnung und b_v der sogenannte " b_v -Koeffizient".

Bei höheren Konzentrationen (bei Butanol-1 oberhalb von c gleich 0,25 mol/l) weicht die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens zunehmend von der linearen Beziehung (16) bzw. (17) ab und $\Phi = f(c)$ läßt sich nur durch Ausgleichsfunktionen zweiten oder höheren Grades in c befriedigend darstellen.

3.2.2 Das scheinbare Molvolumen Φ_0 bei unendlicher Verdünnung

3.2.2.1 Prinzip der Ermittlung

Die absolute Größe Φ_0 erhält man gemäß Gleichung (15) aus dem relativen scheinbaren Molvolumen ϕ_0 bei unendlicher Verdünnung und dem aus Dichtemessungen ermittelten absoluten scheinbaren Molvolumen Φ_{c_0} der Stammlösung.

Wie in Abbildung 3-4 am Beispiel von Äthanol dargestellt ist, wird ϕ_0 entsprechend Gleichung (17) durch Extrapolation aus dem unteren Konzentrationsbereich auf die Konzentration c gleich Null gewonnen.

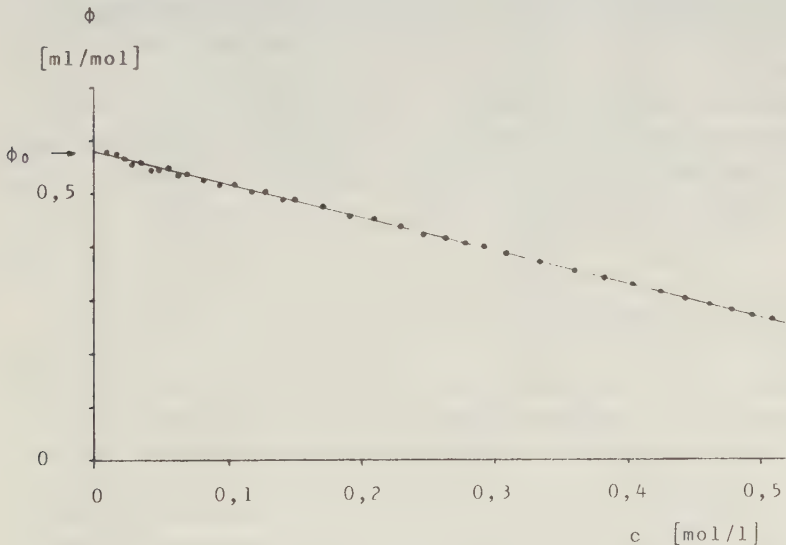


Abb. 3-4 ϕ_0 - Bestimmung durch Extrapolation
(Beispiel Äthanol)

Dabei hängt die Güte der ϕ_0 - Bestimmung im wesentlichen von der Streuung der Meßpunkte in diesem Bereich ab. Die Abbildungen 3-2 und 3-4 zeigen, daß die Streuung der Meßpunkte der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen um Größenordnungen kleiner ist als bei anderen Autoren.

ϕ_0 wurde als Mittel der Extrapolation von 2 bis 4 dilatometrischen Messungen mit jeweils etwa 15 bis 30 Meßpunkten erhalten.

ϕ_{c_0} errechnet sich gemäß

$$\phi_{c_0} = \frac{10^3 \cdot (d_W - d_{c_0})}{c_0 \cdot d_W} + \frac{M}{d_W}, \quad (18)$$

wobei d_W die Dichte des Wassers bei 25 °C (0,997075 g/cm³ [61]), d_{c_0} die Dichte und c_0 die Konzentration der Stammlösung sowie M die Molmasse des gelösten Stoffes [g/mol] sind [7].

Alle Dichtemessungen wurden mit einem digitalen Präzisions-Dichtemeßgerät durchgeführt, bei dem die Dichtebestimmung auf eine elektronische Frequenz- bzw. Schwingungsdauermessung zurückgeführt wird [96].

3.2.2.2 Meßergebnisse

Tabelle 3-1 enthält die ϕ_0 -Werte sämtlicher vermessenen Verbindungen nebst Literaturvergleichen. Dort aufgeführte Dichten stellen Mittel aus mindestens 3 Einzelbestimmungen dar.

Die eigenen ϕ_0 -Werte stimmen gut mit den Literaturdaten überein. Für 8 Verbindungen wurden keine Literaturangaben gefunden. Die ermittelten ϕ_0 -Werte dieser Substanzen reihen sich aber ausgezeichnet in die linearen Beziehungen zwischen ϕ_0 und der Zahl der Kohlenstoffatome der Verbindungen ein (Abschnitt 3.2.2.3).

Tabelle 3-1

Substanz	c_0	d_{c_0}	ϕ_{c_0}	ϕ_0	ϕ_0	ϕ_0 - Literatur
Methanol	2,0	0,985566	37,906	0,308 $\pm$ 0,001	38,214 $\pm$ 0,005	38,25[20], 38,1[17]
Äthanol	1,0	0,988736	54,569	0,578 $\pm$ 0,001	55,147 $\pm$ 0,003	55,12[20], 55,1[17]
Propanol-1	1,0	0,987536	69,844	0,952 $\pm$ 0,001	70,796 $\pm$ 0,005	70,63[20], 70,3[17], 70,75[25]
Butanol-1	0,9	0,986932	85,641	1,048 $\pm$ 0,002	86,689 $\pm$ 0,005	86,48[20], 85,9[17], 86,62[25]
Pentanol-1	0,19	0,994513	101,934	0,46 $\pm$ 0,04	102,41 $\pm$ 0,04	102,88[20], 102,3[17], 102,62[25]
Pentanol-2	0,45	0,991086	101,757	0,92 $\pm$ 0,01	102,68 $\pm$ 0,01	102,55[25]
t-Butanol	1,0	0,985309	86,138	1,647 $\pm$ 0,002	87,785 $\pm$ 0,005	87,73[20], 87,76[97], 88,3[26], 87,90[53]
Äthandiol	2,0	1,012584	54,475	0,16 $\pm$ 0,005	54,635 $\pm$ 0,008	54,63[20], 55,6[17], 55,4[12], 55,4[98]
1.3-Propandiol	1,5	1,004269	71,513	0,510 $\pm$ 0,001	72,023 $\pm$ 0,005	71,6[17], 72,1[12], 71,6[98]
1.4-Butandiol	1,0	0,999780	87,672	0,685 $\pm$ 0,001	88,357 $\pm$ 0,005	88,23[20], 88,2[17], 88,35[25], 88,5[12], 88,2[98]
1.5-Pentandiol	1,0	0,998106	103,422	0,943 $\pm$ 0,005	104,365 $\pm$ 0,007	104,1[17], 104,35[25]
1.6-Hexandiol	1,0	0,996046	119,559	1,033 $\pm$ 0,002	120,592 $\pm$ 0,005	120,49[20], 120,6[12]
Glycerin	1,0	1,018402	70,981	-0,042 $\pm$ 0,001	70,939 $\pm$ 0,005	
1.2.4-Butantriol	1,0	1,015937	87,514	0,139 $\pm$ 0,001	87,653 $\pm$ 0,005	
1.2.5-Pentantriol					103,3 $\pm$ 1,0 *	
1.2.6-Hexantriol	1,0	1,012698	118,905	0,621 $\pm$ 0,001	119,53 $\pm$ 0,01	
Pentantetrol					103,2 $\pm$ 1,0 *	
Hexantetrol					119,4 $\pm$ 1,0 *	
Hexanpentol					119,3 $\pm$ 1,0 *	

Tabelle 3-1
(Fortsetzung)

Substanz	c_0	d_{c_0}	ϕ_{c_0}	ϕ_0	ϕ_0	ϕ_0 - Literatur
meso-Erythrit	1,0	1,032289	87,161	-0,260 $\pm$ 0,008	86,90 $\pm$ 0,02	
meso-Xylit	1,0	1,047176	102,349	-0,522 $\pm$ 0,001	101,827 $\pm$ 0,004	102,4 [14]
D(-)-Sorbit	1,0	1,060411	119,183	-0,801 $\pm$ 0,001	118,382 $\pm$ 0,004	118,4 [12]
D(+)-Xylose	1,0	1,051619	95,867	-0,456 $\pm$ 0,02	95,411 $\pm$ 0,005	95,4 [14], 94,8 [15]
D(+)-Glukose	1,0	1,064975	112,590	-0,670 $\pm$ 0,005	111,92 $\pm$ 0,01	111,7 [14], 111,9 [13], 111,5 [99], 112,2 [15]
Saccharose	1,0	1,127826	212,184	-1,600 $\pm$ 0,001	210,58 $\pm$ 0,03	209,74 [9], 211,42 [88], 211,12 [52], 210,2 [15], 211,6 [14], 212,7 [100]
Raffinose	0,3	1,056474	307,35	-1,02 $\pm$ 0,03	306,33 $\pm$ 0,03	307,0 [14], 303,2 [15]
Harnstoff	1,4	1,019031	44,43	-0,198 $\pm$ 0,005	44,23 $\pm$ 0,01	44,224 [10], 44,23 [101]

* - Die ϕ_0 -Werte dieser Verbindungen wurden aus $\Delta\phi_0$ -Inkrementen berechnet (Abschnitt 3.2.2.3-2) .

c_0 - Konzentration der Stammlösung [mol/l] ,

d_{c_0} - Dichte der Stammlösung [g/cm³] ,

ϕ_{c_0} - absolutes scheinbares Molvolumen in der Stammlösung [ml/mol] ,

ϕ_0 - relatives scheinbares Molvolumen bei unendlicher Verdünnung [ml/mol] ,

ϕ_0 - absolutes scheinbares Molvolumen bei unendlicher Verdünnung [ml/mol] .

3.2.2.3 Quantitativer Zusammenhang zwischen Φ_0 und der Molekülzusammensetzung

3.2.2.3-1 Zusammenhang zwischen Φ_0 und der Anzahl Z der Kohlenstoffatome einer Verbindung

Beim Vergleich eines in Tab.3-1 aufgeführten Φ_0 -Wertes einer Verbindung mit seiner Kettenlänge und Zahl der OH-Gruppen zeigt sich, daß Φ_0 im wesentlichen nur von der Zahl Z der Kohlenstoffatome der Substanz abhängt.

Ordnet man alle untersuchten Verbindungen in homologe Reihen,

Reihe 1 besteht aus geradkettigen Alkoholen mit einer Hydroxylgruppe (Methanol bis Pentanol-1),

Reihe 2 aus Diolen (Äthandiol bis 1.6-Hexandiol),

Reihe 3 aus Triolen (Glycerin, 1.2.4-Butantriol und 1.2.6-Hexantriol),

Reihe 4 aus Alkoholen mit der höchst möglichen Zahl von Hydroxylgruppen bei gegebener Zahl von Kohlenstoffatomen (Methanol, Äthandiol, Glycerin, Erythrit, Xylit und Sorbit) und

Reihe 5 aus Sacchariden (Xylose, Glukose, Saccharose und Raffinose),

dann nimmt für jede Reihe Φ_0 linear mit Z zu und es gilt folgende Beziehung:

$$\Phi_0 = \Phi_{00} + a \cdot Z \quad . \quad (19)$$

Diese Beziehung ist für alle homologen Reihen in Abb.3-5 graphisch dargestellt. Die dazugehörigen Werte Φ_{00} und a sind in Tab.3-2 aufgeführt.

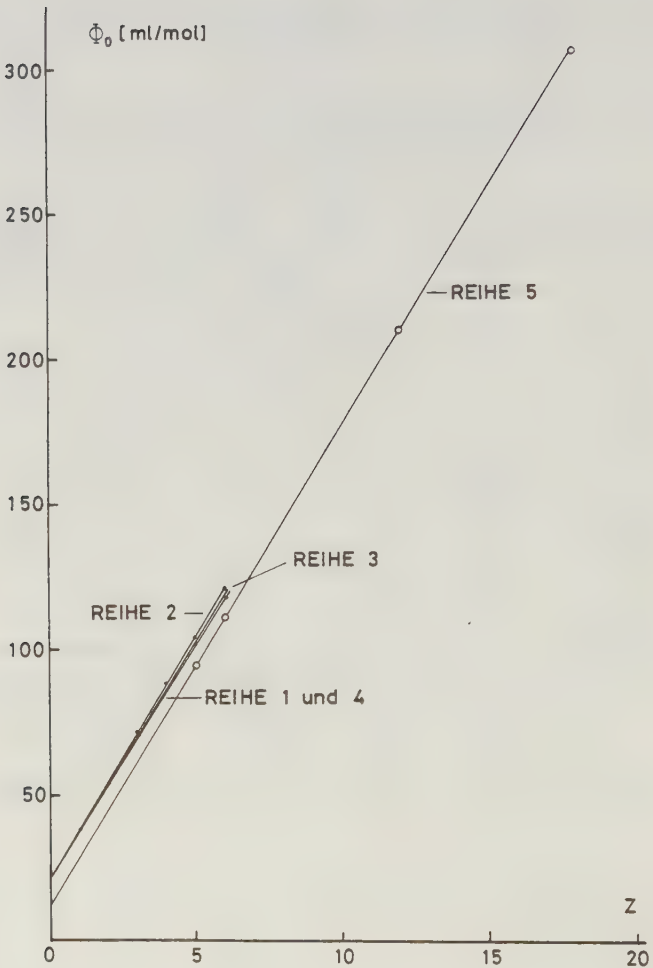


Abb. 3-5 Abhängigkeit des scheinbaren Molvolumens bei unendlicher Verdünnung Φ_0 von der Zahl Z der Kohlenstoffatome

(Da die Meßpunkte der Reihen 1 bis 4 sehr dicht beieinander liegen, sind nur die Meßpunkte der Reihen 2, 4 und 5 eingezeichnet.)

Tabelle 3-2

	Reihe	Φ_{00}	a
1	R-OH	$22,7 \pm 0,1$	$16,0 \pm 0,1$
2	Diöle	$22,3 \pm 0,1$	$16,4 \pm 0,1$
3	Triöle	$22,7 \pm 0,1$	$16,2 \pm 0,1$
4	$(OH)_{\max}$	$22,65 \pm 0,1$	$16,0 \pm 0,1$
5	Saccharide	$14,6 \pm 0,1$	$16,2 \pm 0,1$

Φ_{00} und a — Größen der Gl.(19) [ml/mol]

3.2.2.3-2 Auswertung der Funktion $\Phi_0 = f(Z)$

Aus den Daten Φ_{00} und a lassen sich folgende Zusammenhänge zwischen dem scheinbaren Molvolumen Φ_0 bei unendlicher Verdünnung und der Molekülzusammensetzung eines Stoffes erhalten:

1. Alle Verbindungen einer homologen Reihe der Reihen 1 bis 3 besitzen die gleiche Anzahl von OH-Gruppen, während sie sich durch die Zahl der Methylengruppen — diese ändert sich parallel mit der Zahl der Kohlenstoffatome Z — unterscheiden. In Gl.(19) gibt daher die Steigung a einer dieser Reihen die Änderung von Φ_0 pro zusätzlicher Methylengruppe an $\Delta\Phi_0(CH_2)$. Als Mittel aus den Reihen 1 bis 3 ergibt sich

$$\Delta\Phi_0(CH_2) = 16,2 \text{ ml/mol}.$$

2. Sämtliche Verbindungen einer der Reihen 4 und 5 unterscheiden sich — sieht man von stereochemischen Besonderheiten ab — lediglich durch die Anzahl von CH(OH)-Gruppen. Diese Zahl wächst synchron mit der Zahl der Kohlenstoffatome Z. Daher spiegeln die Steigungen a dieser beiden Reihen die Änderung von Φ_0 pro zusätzlicher CH(OH)-Gruppe wider $\Delta\Phi_0(CHOH)$. Man erhält als Mittel

$$\Delta\Phi_0(CHOH) = 16,1 \text{ ml/mol}.$$

3. Für die Änderung von Φ_0 aufgrund des Ersatzes eines Wasserstoffatoms einer Methylengruppe durch eine Hydroxylgruppe folgt dann

$$\Delta\Phi_0(\text{H} \rightarrow \text{OH}) = \Delta\Phi_0(\text{CHOH}) - \Delta\Phi_0(\text{CH}_2) = -0,1 \text{ ml/mol}.$$

4. Führt man bei der homologen Reihe 4 eine formale Extrapolation auf Z gleich Null durch, dann bleiben 2 endständige Wasserstoffatome übrig. Aus Φ_{00} der Gl.(19), Reihe 4, läßt sich daher der Beitrag eines endständigen H-Atomes zu Φ_0 abschätzen:

$$\Delta\Phi_0(\text{H}, e) = \frac{(\Phi_{00})_4}{2} = 11,3 \text{ ml/mol}.$$

5. Analog ergibt sich der Beitrag einer (endständigen) OH-Gruppe zu Φ_0 aus der Reihe der Diole für Z gleich Null:

$$\Delta\Phi_0(\text{OH}, e) = \frac{(\Phi_{00})_2}{2} = 11,2 \text{ ml/mol}, \text{ und}$$

6. der Beitrag eines endständigen Wasserstoffatoms und einer endständigen OH-Gruppe aus der Reihe 1 für Z gleich Null zu

$$\Delta\Phi_0(\text{H}, e + \text{OH}, e) = (\Phi_{00})_1 = 22,7 \text{ ml/mol}.$$

Aufgrund dieser Aussage muß gelten:

$$\Delta\Phi_0(\text{H}, e + \text{OH}, e) = \Delta\Phi_0(\text{H}, e) + \Delta\Phi_0(\text{OH}, e).$$

Diese Bedingung wird im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt, denn der Fehler von Φ_{00} beträgt tatsächlich nur $\pm 0,1 \text{ ml/mol}$.

7. Für die Änderung von Φ_0 aufgrund des Ersatzes eines endständigen H-Atomes durch eine — dann zwangsläufig auch endständige — Hydroxylgruppe findet man

$$\Delta\Phi_0(\text{H}, e \rightarrow \text{OH}, e) = \Delta\Phi_0(\text{OH}, e) - \Delta\Phi_0(\text{H}, e) = -0,1 \text{ ml/mol}.$$

Dieser aus den Ordinatenabschnitten der Reihen 2 und 4 ermittelte Wert stimmt mit der aus den Steigungen sämtlicher Reihen errechneten Größe $\Delta\Phi_0(\text{H} \rightarrow \text{OH})$ völlig überein.

8. Wie sich Φ_0 verändert, wenn eine $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppe durch eine Aldehydgruppe eines Saccharides ausgetauscht wird, läßt sich aus der Differenz der Φ_0 -Werte der Reihe der Saccharide und den Reihen der Alkohole abschätzen zu

$$\Delta\Phi_0(\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO}) = -6,8 \text{ ml/mol.}$$

In Tabelle 3-3 sind alle erhaltenen $\Delta\Phi_0$ -Werte zur besseren Übersicht noch einmal zusammengefaßt. (In Klammern sind als Vergleich Ergebnisse von Joliceur [20] angegeben, der ebenfalls - jedoch aus Dichtemessungen - $\Delta\Phi_0$ -Inkremente ermittelte.)

Tabelle 3-3, Φ_0 -Inkremente:

$\Delta\Phi_0(\text{CH}_2)$	=	16,2 ml/mol	(15,9)
$\Delta\Phi_0(\text{CHOH})$	=	16,1 ml/mol	-
$\Delta\Phi_0(\text{H}\rightarrow\text{OH})$	=	-0,1 ml/mol	-
$\Delta\Phi_0(\text{H},e)$	=	11,3 ml/mol	(12)
$\Delta\Phi_0(\text{OH},e)$	=	11,2 ml/mol	(11)
$\Delta\Phi_0(\text{H},e \rightarrow \text{OH},e)$	=	-0,1 ml/mol	(-1)
$\Delta\Phi_0(\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO})$	=	-6,8 ml/mol	-

Die Φ_0 -Werte geradkettiger Alkohole, Diole, Triole und höherer Alkohole sowie der erwähnten Saccharide lassen sich mit Hilfe obiger Inkremente mit einer bisher nicht möglichen [15, 20] Genauigkeit von $\pm 1\%$ wiedergeben, ohne daß dabei stereochemische Besonderheiten berücksichtigt werden müssen.

3.2.2.3-3 Schlußfolgerungen aus dem Zusammenhang zwischen Φ_0 und der Molekülzusammensetzung

Betrachtet man ein Mol einer Verbindung bei unendlicher Verdünnung, dann sind die gelösten Teilchen so weit voneinander entfernt, daß sie keine Kräfte mehr aufeinander ausüben.

Die Größe Φ_0 spiegelt daher nicht die Wechselwirkungen der gelösten Teilchen untereinander, sondern die zwischen den gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel bzw. zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander wider. Φ_0 gestattet daher Aussagen über die Solvation, im vorliegenden Fall also speziell über die Hydratation der gelösten Teilchen zu machen.

Die in Tab.3-3 wiedergegebenen $\Delta\Phi_0$ -Inkrementen vermitteln einen Eindruck, wie das scheinbare Molvolumen Φ_0 mit der Zusammensetzung und damit mit den einzelnen Teilen und funktionellen Gruppen einer Verbindung zusammenhängt. Die $\Delta\Phi_0$ -Inkrementen geben daher auch den Einfluß der charakteristischen Teile und funktionellen Gruppen auf die Hydratation einer Verbindung an. Vergleicht man die in Tab.3-3 aufgeführten $\Delta\Phi_0$ -Werte untereinander, dann lassen sich diesbezüglich folgende Feststellungen machen:

Die Inkrementen $\Delta\Phi_0(\text{H},e)$ bzw. $\Delta\Phi_0(\text{OH},e)$ eines endständigen Wasserstoffatoms bzw. einer endständigen Hydroxylgruppe sind im Vergleich zu $\Delta\Phi_0(\text{CH}_2)$ bzw. $\Delta\Phi_0(\text{CHOH})$, also Beiträgen, die nicht endständige Teile leisten, verhältnismäßig hoch. Endständige Gruppen, wie sie als Methyl- und $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppen oft vorkommen, scheinen daher einen anderen und gleichzeitig stärkeren Hydratationseffekt zu haben als die innerhalb des Moleküles vorliegenden Methylen- bzw. $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppen.

Die Gleichheit der Werte $\Delta\Phi_0(\text{H} \rightarrow \text{OH})$ und $\Delta\Phi_0(\text{H},e \rightarrow \text{OH},e)$ hingegen zeigt, daß es für die Hydratation offenbar belanglos ist, ob ein endständiges oder in der Mitte eines Moleküles befindliches Wasserstoffatom durch eine OH-Gruppe ersetzt wird.

Der geringe Betrag von $\Delta\phi_0(H \rightarrow OH)$ weist darauf hin, daß bei gegebener Anzahl von Kohlenstoffatomen einer Verbindung ϕ_0 sich beim Ersatz eines H-Atomes durch eine OH-Gruppe nur unwesentlich ändert. Bei gegebener Kettenlänge ist ϕ_0 eines Alkoholes mit nur einer Hydroxylgruppe dem ϕ_0 der Verbindung mit der höchst möglichen Zahl von OH-Gruppen sogar besonders ähnlich (Propanol und Glycerin, Butanol-1 und Erythrit, Pentanol-1 und Xylit).

Dies scheint im Gegensatz zu der geläufigen Annahme [19] zu stehen, daß gerade der Alkylrest von Alkoholen aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften die Hydratation so entscheidend bestimmt. Am meisten ausschlaggebend für die Hydratation der Alkohole ist demnach offenbar nicht die Anzahl der hydroxylgruppenfreien Kohlenstoffatome, sondern die Gesamtzahl der C-Atome schlechthin.

3.2.3 Das scheinbare Molvolumen in verdünnten Lösungen

3.2.3.1 Meßergebnisse und ihre Auswertung

3.2.3.1-1 Der b_v -Koeffizient

Wie schon erwähnt wurde, kann man davon ausgehen, daß bei unendlicher Verdünnung keine Kräfte zwischen gelösten Teilchen untereinander vorhanden sind.

Würden bei endlichen Konzentrationen die gelösten Teilchen ebenfalls nicht miteinander in Wechselwirkung treten, sollte ϕ konzentrationsunabhängig sein und auch für c größer als Null müßte gelten $\phi = \phi_0 = \text{const.}$ (Idealfall). In Wirklichkeit jedoch beeinflussen sich die gelösten Teilchen bei endlichen Konzentrationen, wobei man annehmen kann, daß bei gegebenem Lösungsmittel das Ausmaß der Wechselwirkungen von der Art der Teilchen und ihrer Entfernung untereinander abhängt.

Mit diesen Wechselwirkungen verbundene Volumeneffekte bedingen eine Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens. Wie in Abschnitt 3.2.1.3 ausgeführt, läßt sich diese in verdünnten Lösungen gemäß Gl.(16) beschreiben, d.h., ϕ^* ändert sich linear mit der Konzentration. In jener Gleichung gibt die Steigung b_v (" b_v -Koeffizient") die Größe dieser Abhängigkeit an und kann somit als Maß für die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen angesehen werden.

3.2.3.1-2 Experimentelle Ermittlung des b_v -Koeffizienten, Meßergebnisse und Gültigkeitsbereich des linearen Zusammenhanges zwischen ϕ und c

Experimentell wurde in der vorliegenden Arbeit der b_v -Koeffizient einer Verbindung erhalten, indem durch die Meßpunkte der Funktion $\phi = f(c)$ eine Ausgleichsgerade in dem — verdünnten — Konzentrationsbereich gelegt wurde, in welchem ϕ sichtlich linear von c abhing. Der b_v -Koeffizient ist dann mit der Steigung dieser Ausgleichsfunktion identisch.

Eine $\phi = f(c)$ - Abhängigkeit wurde als linear angenommen, wenn der Korrelationskoeffizient nach Pearson größer als 0,998 war. Dem entsprechen Residualstreuungen zwischen 0,001 und 0,005 ml/mol.

Tabelle 3-4 enthält die b_v -Koeffizienten aller vermessenen Substanzen und zum Vergleich Literaturwerte, bei denen in Klammern die verwendeten Konzentrationseinheiten (c — Molarität, m — Molalität) mitangegeben sind.

Die Beschreibung des scheinbaren Molvolumens durch Gl.(16) bzw. (17) gilt bei den einzelnen untersuchten Verbindungen für einen unterschiedlich großen Konzentrationsbereich:

$0 < c < c_{lin,max}$. Für höhere Konzentrationen ergeben sich

* Für das relative scheinbare Molvolumen ϕ gilt selbstverständlich gleiches.

Tabelle 3-4

Substanz	b_v	H	c_{min}	$c_{lin,max}$	S	b_v - Literatur
Pentanol-1	-3,45 ±0,5	5,54	0,001	0,08	0,01	-4,55 [20(c)]
Pentanol-2	-2,42 ±0,01	5,38	0,005	0,15	0,005	
t-Butanol	-1,857 ±0,007	4,85	0,01	0,3	0,003	-1,61 [20(c)], -3,2 [26(c)], -2,3 [24(m)], -1,89 [97(m)]
1.6-Hexandiol	-1,637 ±0,02	4,7	0,005	0,25	0,004	-1,24 [20(c)]
Butanol-1	-1,600 ±0,003	4,5	0,005	0,25	0,002	-0,98 [20(c)], -1,2 [25(m)], -1,7 [24(m)]
1.5-Pentandiol	-1,147 ±0,02	3,7	0,005	0,34	0,005	
Propanol-1	-1,035 ±0,002	3,43	0,005	0,4	0,005	-0,82 [20(c)], -1,1 [25(m)]
1.2.6-Hexantriol	-0,788 ±0,01	2,7	0,05	0,35	0,001	
1.4-Butandiol	-0,769 ±0,01	2,7	0,005	0,4	0,002	-0,61 [20(c)], -0,75 [25(m)]
Äthanol	-0,607 ±0,001	2,3	0,01	0,5	0,003	-0,57 [20(c)]
1.3-Propandiol	-0,405 ±0,004	1,7	0,005	0,55	0,002	
1.2.5-Pentantriol	-0,40 ±0,04 *	1,7				
Methanol	-0,1651 ±0,0005	0,9	0,005	0,9	0,002	-0,17 [20(c)]
1.2.4-Butantriol	-0,155 ±0,001	0,7	0,005	0,9	0,001	
Hexantetrol	-0,12 ±0,06 *	0,7				
Äthandiol	-0,106 ±0,002	0,7	0,005	1,0	0,002	-0,08 [20(c)]
Glycerin	0,042 ±0,001	- 0,3	0,01	2,0	0,001	
Pentantetrol	0,08 ±0,04 *	- 0,3				
meso-Erythrit	0,26 ±0,01	- 1,3	0,01	>1,0	0,002	
Hexanpentol	0,33 ±0,06 *	- 1,3				
D(+)-Xylose	0,452 ±0,005	- 2,0	0,005	>1,0	0,002	
meso-Xylit	0,518 ±0,002	- 2,3	0,05	>1,0	0,002	
D(+)-Glukose	0,67 ±0,01	- 2,8	0,005	>1,0	0,003	1,3 [14(m)]
D(-)-Sorbit	0,803 ±0,003	- 3,3	0,005	2,0	0,001	
Saccharose	1,534 ±0,008	- 5,7	0,01	0,5	0,003	
Raffinose	3,4 ±0,1	-10,7	0,01	0,3	0,008	19 [14(m)]
Harnstoff	0,1488 ±0,0006	-	0,005	>1,0	0,0008	0,1319 [10(c)], 0,135 [101(c)]

b_v - b_v -Koeffizient [$10^{-3} \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$],

H - Hydrophober Charakter (s. Abschn. 3.2.3.2),

c_{min} - kleinste Konzentration, bei der das scheinbare Molvolumen ermittelt wurde [mol/l],

$c_{lin,max}$ - oberste Konzentration des Gültigkeitsbereiches der Gl.(16),

S - Residualstreuung [ml/mol] der Ausgleichsgeraden durch $\phi = f(c)$ zwischen c_{min} und $c_{lin,max}$.

* - Die b_v -Koeffizienten dieser Verbindungen wurden durch Interpolation erhalten (Abschn. 3.2.3.2).

in einem ϕ - Konzentrations - Diagramm mehr oder weniger gekrümmte Kurven. In Tab.3-4 wird mit $c_{lin,max}$ der sogenannte "lineare Bereich" (Gültigkeitsbereich der Gl.(16) bzw. (17)) für die verschiedenen Verbindungen mitangegeben. Zusätzlich aufgeführt ist c_{min} , das sei diejenige Konzentration, unterhalb der — aufgrund der Meßungenauigkeit — kein eindeutiger Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit mehr angegeben werden kann.

3.2.3.1-3 Diskussion der Meßergebnisse

Für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens im linearen Bereich (charakterisiert durch den b_v -Koeffizienten) sind prinzipiell — und auch real — zwei unterschiedliche Möglichkeiten gegeben.

3.2.3.1-3.1 Negativer b_v -Koeffizient

Wie die Untersuchungen zeigen, findet man einen negativen b_v -Koeffizienten bei hydrophoben Verbindungen (Kap. 3.2.1.3). Dabei erhält man den Zusammenhang, daß der Linearitätsbereich umso größer wird, je kleiner der Betrag des b_v -Koeffizienten ist. Die Abbildung 3-6 gibt Auskunft darüber. Dort ist $c_{lin,max}$ — die oberste Konzentration des linearen Bereiches — als Funktion des b_v -Koeffizienten dargestellt. $c_{lin,max}$ bewegt sich zwischen 1,0 mol/l (Äthandiol, $b_v = -0,106 [10^{-3} \cdot l^2 \cdot mol^{-2}]$) und 0,08 mol/l (Pentanol-1, $b_v = -3,45 [10^{-3} \cdot l^2 \cdot mol^{-2}]$).

Dieses Verhalten läßt sich unter der Annahme interpretieren, daß jeder b_v -Koeff. $\neq 0$ ein Maß für ein nichtideales Verhalten des Stoffes ist: Je größer b_v , desto stärker weicht der Stoff vom idealen Verhalten ab. Die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens durch eine

Gleichung 1. Grades setzt einen einfachen Zusammenhang zwischen "nichtidealem Verhalten" und der Konzentration voraus (Additivität der Volumenänderung mit der Konzentration) und stellt damit nur eine Näherung dar, die mit zunehmendem nicht-idealen Verhalten immer weniger gerechtfertigt ist.

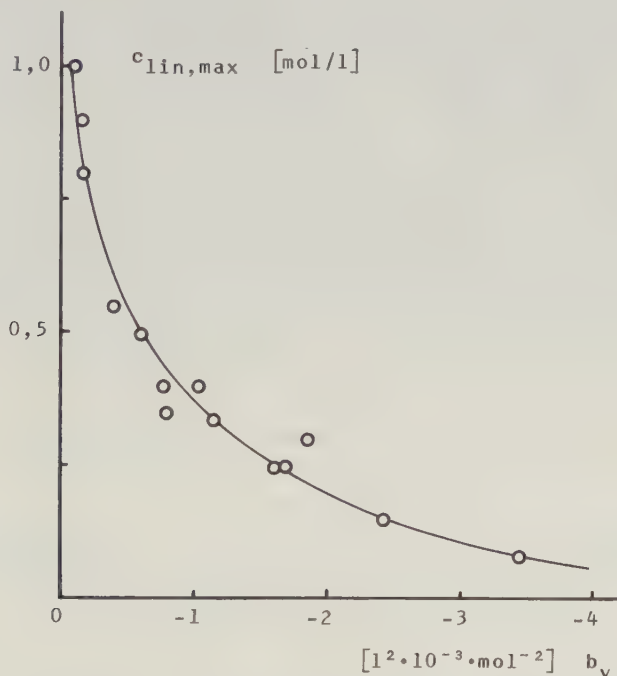


Abb. 3-6 Zusammenhang zwischen dem b_v -Koeffizienten und der Konzentration $c_{\text{lin,max}}$

Bei einem Vergleich der in der vorliegenden Arbeit ermittelten b_v -Koeffizienten mit Angaben aus der Literatur fällt auf, daß die meisten Literaturwerte kleiner ausfallen, und zwar zum Teil beträchtlich.

An Hand einer Gegenüberstellung mit Meßergebnissen von Joliceur [20] soll versucht werden, dies zu erklären. (In dieser

Arbeit wurden die vollständigsten Angaben über b_v -Koeffizienten hydrophober Verbindungen gefunden, wobei — wie in der eigenen Arbeit — ebenfalls die Konzentrationseinheit [mol/l] verwendet wurde.)

Für eine gegebene Substanz beschreibt Joliceur die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens durch eine Gerade bis zu einer obersten Konzentration $c_{lin,max}$. Diese ist deutlich — im Durchschnitt sogar um den Faktor 2 — größer als in der eigenen Arbeit. Joliceur setzt also die Gültigkeit der Gl(16) bzw. (17) auch in einem relativ hohen Konzentrationsbereich voraus, für den in der eigenen Arbeit aufgrund erheblich höherer Meßgenauigkeit schon eine deutliche Abweichung von der Linearität gefunden wurde. Beschreibt man eine Abhängigkeit durch eine Gerade obwohl tatsächlich kein linearer Zusammenhang besteht, dann ergibt sich zwangsläufig eine scheinbare Steigung, die von der Steigung im wirklich linearen Bereich erheblich abweichen kann. Die Tatsache, daß alle eigenen Meßkurven im Konzentrationsbereich zwischen $c_{lin,max}$ (eigene Messung) und $c_{lin,max}$ (Joliceur) Abweichungen nach oben zeigen, erklärt, warum Joliceurs b_v -Koeffizienten dem Betrag nach zu niedrig ausfallen.

Diese Aussage wird dadurch bestätigt, daß bei gegebener Substanz eine Ausgleichsgerade durch die eigenen Meßpunkte in einem Joliceurs Angaben entsprechenden höheren Konzentrationsbereich ebenfalls einen niedrigeren b_v -Koeffizienten liefert, welcher Joliceurs Wert wesentlich mehr ähnelt. Tabelle 3-5 verdeutlicht dies am Beispiel von Butanol-1 und 1.4-Butandiol.

Wegen der oben beschriebenen Problematik bei der Auswertung von Meßergebnissen sollten die selbst ermittelten Φ_0 -Werte zwangsläufig höher ausfallen als die von Joliceur. Dies ist in den meisten Fällen auch tatsächlich zu beobachten (s. Tab.3-1).

Nach Messungen von Terasawa und Mitarbeitern [17] bleibt das scheinbare Molvolumen der geradkettigen Alkohole Methanol bis Pentanol und der Diöle Äthandiol bis 1.5-Pentandiol im Konzen-

Tabelle 3-5

Substanz	Konzentrations- bereich [mol/l]	b_v -Koeff. [$10^{-3} \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$]	Quelle
Butanol-1	0,006 - 0,25	-1,60	eigene Messung
	0,2 - 0,9	-1,18	eigene Messung
	0,2 - 0,92	-0,98	[20]
1.4-Butandiol	0,04 - 0,25	-0,769	eigene Messung
	0,09 - 1,0	-0,66	eigene Messung
	0,088 - 1,0	-0,61	[20]

trationsbereich zwischen 0,001 und 0,1 mol/l konstant (Genauigkeitsangaben der Φ_0 -Werte: $\pm 0,1$ ml/mol). Die eigene Überprüfung dieser Aussage zeigt jedoch bei den meisten Verbindungen eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit von Φ bis zur Konzentration 0,005 mol/l, bei Pentanol-1 bis 0,001 mol/l.

3.2.3.1-3.2 Positiver b_v -Koeffizient

Für Verbindungen mit positivem b_v -Koeffizienten (hydrophile) gelten bezüglich der Gültigkeit der Gl.(16) ähnliche Verhältnisse wie für solche mit negativem Wert (hydrophobe).

Vergleicht man jedoch eine hydrophobe mit einer hydrophilen Substanz, wobei beide dem Betrag nach gleich große b_v -Koeffizienten haben sollen, dann ist der Gültigkeitsbereich der Gl.(16) bei hydrophilen Stoffen wesentlich größer und der $\Phi - c$ - Zusammenhang somit unkomplizierter.

Bei Erythrit, Xylit, Xylose und Glukose wurde im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich (bis 1 mol/l) ein linearer Zusammenhang zwischen Φ und der Konzentration gefunden, bei Saccharose bis $c = 0,5$ und bei Raffinose bis $c = 0,3$ mol/l. Höhere als einmolare Lösungen hydrophiler Verbindungen wurden nicht vermessen, da es nicht das Ziel

dieser Arbeit ist, die Konzentrationsabhängigkeit in einem besonders großen Bereich zu bestimmen, als vielmehr die kritischen, meßtechnisch bisher schwer zugänglichen kleinen Konzentrationen zu untersuchen.

Um zumindest bei zwei hydrophilen Stoffen die Verhältnisse auch in konzentrierteren Lösungen zu überprüfen, wurden jedoch als zusätzliche Messungen die scheinbaren Molvolumen von Glycerin und Sorbit bis zu einer Konzentration von 2,0 mol/l bestimmt. Auch bis zu dieser Konzentration konnte Gl.(16) bestätigt werden. Wegen der schon bei hydrophoben Verbindungen beobachteten und auch bei Saccharose und Raffinose zutage tretenden umgekehrten Proportionalität zwischen "linearem Bereich" und Betrag des b_v -Koeffizienten kann man vermuten, daß bei allen oben aufgeführten hydrophilen Substanzen mit kleinerem b_v -Wert als Sorbit ein linearer Zusammenhang zwischen scheinbarem Molvolumen und der Konzentration auch in konzentrierteren als einmolaren Lösungen besteht.

Angaben von b_v -Koeffizienten hydrophiler Verbindungen wurden in der Literatur kaum gefunden.

Verschiedene Autoren [13, 15] vertreten sogar die Ansicht, das scheinbare Molvolumen hydrophiler Stoffe sei im stark verdünnten Bereich von der Konzentration unabhängig. Zu dieser Behauptung seien hier die Ergebnisse von Franks [13] und Shahidi [15] kritisch analysiert.

Nach Messungen von Franks sollen Polyhydroxyverbindungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,005 und 0,05 mol/kg keine Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens zeigen. In jener Arbeit wurden folgende drei für alle untersuchten Substanzen repräsentative Fehler des scheinbaren Molvolumens angegeben:

Für die Konzentration

$m = 0,005$ mol/kg ein Fehler von $\pm 0,2$ ml/mol, für

$m = 0,02$ mol/kg ein Fehler von $\pm 0,07$ ml/mol und für

$m = 0,04$ mol/kg ein Fehler von $\pm 0,03$ ml/mol.

Bei dieser großen Unsicherheit der Φ -Bestimmung im stark verdünnten Bereich und bei der starken Streuung der Meßwerte von Franks Messungen (s. Abb.3-2 am Beispiel der Glukose) ist mit Sicherheit keine zuverlässige Aussage über die Abhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von der Konzentration möglich.

In der Arbeit Shahidis [15] wurde "keine schätzbare Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von Kohlehydraten" festgestellt. Der untersuchte Konzentrationsbereich beträgt 0,1 – 1 Gewichtsprozent. Die Streuung und Fehler der Meßpunkte sind nicht angegeben, jedoch die Fehler der durch Extrapolation in diesem Bereich erhaltenen scheinbaren Molvolumen bei unendlicher Verdünnung. Aus der sehr großen Unsicherheit der Φ_0 -Werte muß auf eine derart starke Streuung der Meßpunkte geschlossen werden, daß ein sicheres Erkennen der Konzentrationsabhängigkeit von Φ ebenfalls ausgeschlossen scheint.

Um dies zu veranschaulichen, sind in Tab.3-6 am Beispiel dreier Verbindungen folgende Werte angegeben:

1. Der von Shahidi vermessene Konzentrationsbereich $\Delta c(S)$ [mol/l], in dem Φ von der Konzentration unabhängig sein soll,
2. der Fehler $\delta\Phi_0(S)$ [ml/mol] der Φ_0 -Werte von Shahidi,
3. die Fehler $\delta\Phi_0(E)$ [ml/mol] der eigenen Φ_0 -Werte und
4. die Konzentration $c_{\min}$, bis zu der — basierend auf eigenen Untersuchungen — eine Abhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von der Konzentration gefunden wurde.

Tabelle 3-6

Substanz	$\Delta c(S)$	$\delta\Phi_0(S)$	$\delta\Phi_0(E)$	$c_{\min}$
Glukose	0,006 - 0,06	$\pm 0,4$	$\pm 0,01$	0,005
Saccharose	0,003 - 0,03	$\pm 0,8$	$\pm 0,03$	0,01
Raffinose	0,002 - 0,02	$\pm 1,4$	$\pm 0,03$	0,01

Im Unterschied zu den eben analysierten Ergebnissen von Franks und Shahidi konnte bei den selbst untersuchten hydrophilen Verbindungen eine Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens für $c > 0,01 \text{ mol/l}$ (Glycerin, Erythrit, Saccharose und Raffinose) bzw. sogar für $c > 0,005 \text{ mol/l}$ (Xylose, Glukose und Sorbit) experimentell nachgewiesen werden.

3.2.3.2 Quantitativer Zusammenhang zwischen dem b_v -Koeffizienten und der Molekülzusammensetzung

Trägt man die b_v -Koeffizienten gegen die Zahl Z der Kohlenstoffatome der vermessenen Alkohole auf und verbindet die Punkte homologer Verbindungen (homolog bezüglich der Zahl der Kohlenstoffatome oder der Zahl der Hydroxylgruppen), dann erhält man ein Netz mit einer augenfälligen Gesetzmäßigkeit (Abbildung 3-7).

Durch "Vervollständigen" dieses Netzes sowie aus der Abhängigkeit des b_v -Koeffizienten von der Zahl der OH-Gruppen einer Verbindung — mit der Zahl der C-Atome als Parameter (graphisch nicht wiedergegeben) — lassen sich die b_v -Koeffizienten von 4 experimentell nicht untersuchten Substanzen recht genau abschätzen. Diese durch Interpolation erhaltenen b_v -Werte sind in Abb.3-7 als Kreise eingezeichnet und in Tab.3-7 wiedergegeben.

Für diese Verbindungen wurden außerdem die scheinbaren Molvolumen bei unendlicher Verdünnung Φ_0 aus den $\Delta\Phi_0$ -Inkrementen der Tab.3-3 berechnet. Sie sind in Tab.3-1 mitaufgeführt.

Tab.3-7	Substanz	b_v -Koeff. [$10^{-3} \cdot l^2 \cdot \text{mol}^{-2}$]
	1.2.5-Pentantriol	-0,40 $\pm$ 0,04
	Pentantetrol	+0,08 $\pm$ 0,04
	Hexantetrol	-0,12 $\pm$ 0,06
	Hexanpentol	+0,33 $\pm$ 0,06

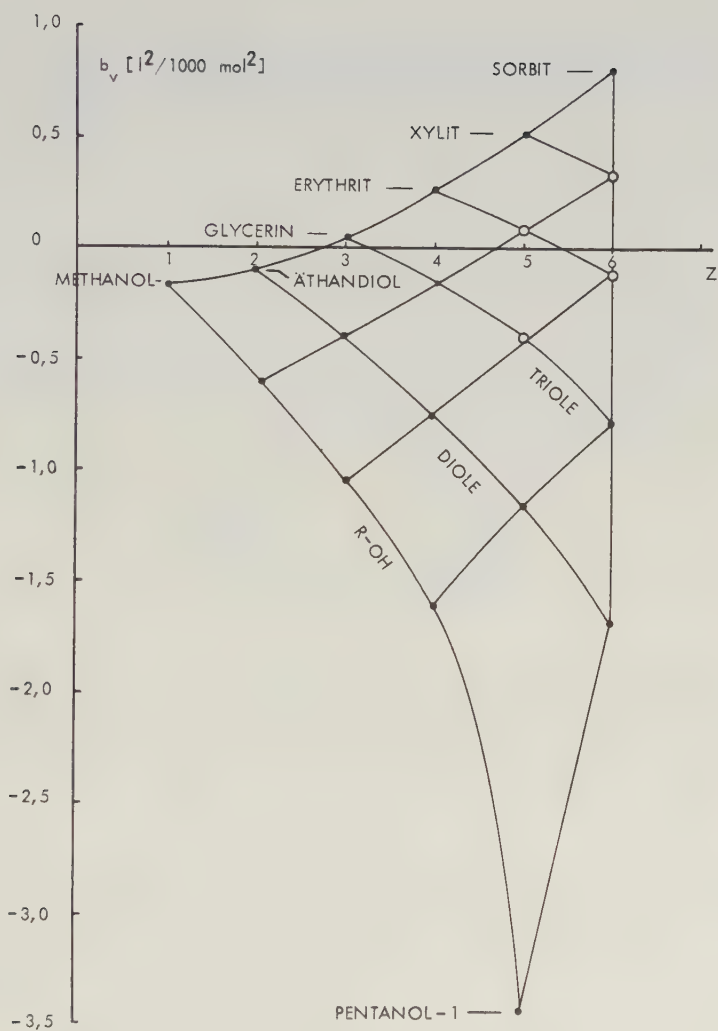


Abb. 3-7 Zusammenhang zwischen den b_v -Koeffizienten und den Zahlen Z der Kohlenstoffatome der vermessenen Alkohole

Aus Abb.3-7 ist zu erkennen, daß der b_v -Koeffizient bei gegebener Anzahl von Hydroxylgruppen mit zunehmender Zahl von hydroxylgruppenfreien Kohlenstoffatomen (C-Atome, welche nicht mit einer OH-Gruppe verbunden sind) — also mit zunehmenden hydrophoben Eigenschaften — negativer und bei gegebener Zahl von Kohlenstoffatomen mit zunehmender Zahl von Hydroxylgruppen — also mit zunehmenden hydrophilen Eigenschaften — positiver wird. Hydroxylgruppen und hydroxylgruppenfreie Kohlenstoffatome üben demnach einen entgegengesetzten Einfluß auf b_v aus. Aus diesem Grund und weil auffiel, daß zwei Verbindungen dann sehr ähnliche b_v -Koeffizienten haben, wenn die Differenzen zwischen der Zahl der hydroxylgruppenfreien C-Atome und der Zahl der Hydroxylgruppen gleich sind —

Butanol-1 und Hexandiol,
Butandiol und Hexantriol,
Propandiol und Pentantriol,
Äthandiol und Hexantetrol

— wurde die hydrophobe Tendenz h einer Verbindung definiert als die Differenz zwischen der Anzahl I der hydroxylgruppenfreien C-Atome und der Anzahl J der OH-Gruppen:

$$h = I - J .$$

Trägt man b_v gegen h auf, dann reihen sich sämtliche Datenpaare inklusive der in Tab.3-7 aufgeführten Verbindungen in eine einzige Kurve ein, mit Ausnahme der Alkohole, die eine Methylgruppe enthalten. Bei gegebener Größe h sind die b_v -Werte von Substanzen mit Methylgruppen stets positiver als bei entsprechenden Verbindungen ohne Methylgruppen. Es scheint daher eine Methylgruppe die hydrophoben Eigenschaften eines Stoffes herabzusetzen, wobei dieser Einfluß umso mehr wächst, je größer das Verhältnis der Zahl der Methylgruppen i zur Gesamtzahl der Kohlenstoffatome Z ist.

Um dieser – sich schon bei der Diskussion der $\Delta\Phi_0$ -Inkrement-
te andeutenden – Besonderheit der Methylgruppe Rechnung zu
tragen, sei der H y d r o p h o b e C h a r a k t e r H
einer Verbindung definiert als

$$H = (I - J) - 0,8 \frac{i}{Z} + 2,7 \quad (20)$$

Durch das additive Glied $-0,8 \cdot i/Z$ wird erreicht, daß sich
auch Stoffe mit Methylgruppen (Ausnahme t-Butanol mit einem
tertiären C-Atom) in eine geschlossene Darstellung aller
 b_v -Koeffizienten als Funktion der hydrophoben Eigenschaften
der Verbindungen einreihen.

Der Summand $2,7^{*1}$ dient der Normierung. Dadurch wird erreicht,
daß für $b_v = 0$ auch $H = 0$ ist. Für hydrophobe Verbindun-
gen wird H positiv, für hydrophile negativ.

Die für die einzelnen Substanzen sich aus Gl.(20) ergebenden
H-Werte sind in Tab.3-4 mitenthalten. Die H-Werte von t-Butanol
und der vier Saccharide wurden unter Vorgabe der b_v -Werte
durch Inter- bzw. Extrapolation aus Gl.(21) bzw.(22) errechnet
– sie werden in Abschnitt 4.2.3 zur Ermittlung von ΔH -Werten
benötigt –.

In Abb.3-8 ist $b_v = f(H)$ graphisch dargestellt.

Funktionell wurden folgende Beziehungen erhalten:

Hydrophobe Verbindungen ($5 > H > 0$):

$$b_v = -0,199 \cdot H^{1,36} \quad (S^{*2} = 0,03) \quad (21)$$

Hydrophile Verbindungen ($H < 0$):

$$b_v = -0,2076 \cdot H + 0,0104 \cdot H^2 \quad (S = 0,03) \quad (22)$$

*¹ Eulersche Zahl. *² Residualstreuung

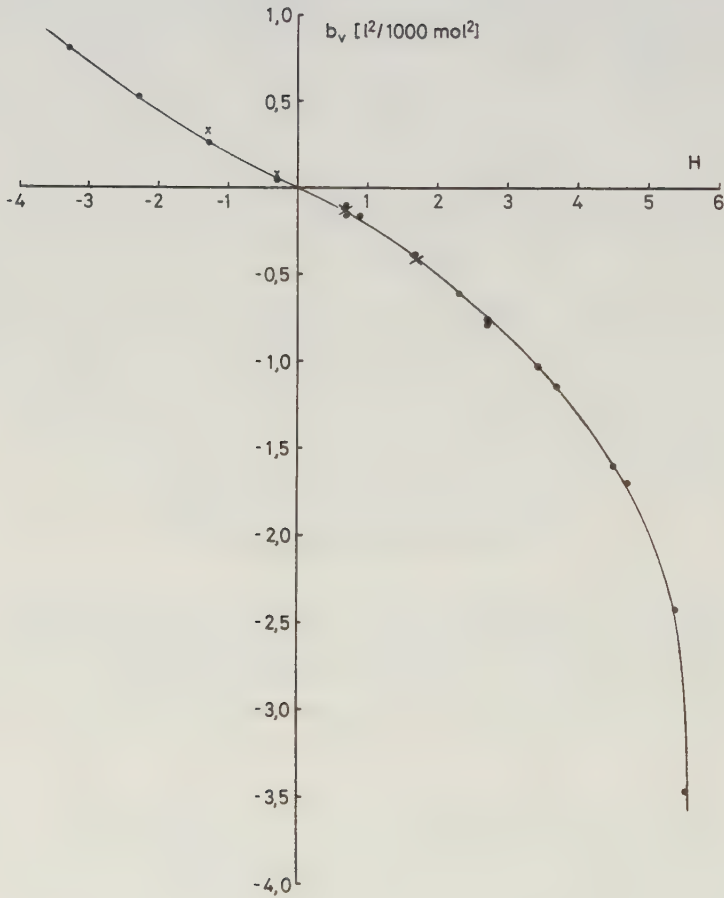


Abb. 3-8 Zusammenhang zwischen den b_V -Koeffizienten und Hydrophoben Charakteren H der Alkohole

- Meßwerte,
- × aus $b_V = f(Z)$ (Abb. 3-7) ermittelte Werte.

Durch die Einführung der Größe H konnte erstmalig ein Zusammenhang zwischen dem b_v -Koeffizienten eines Nichtelektrolyten und seinen Moleküleigenschaften quantitativ formuliert werden.

Während bei den hydrophilen Verbindungen dieser Zusammenhang nur geringfügig von einer linearen Beziehung abweicht, kann man dies bei den hydrophoben nicht behaupten. Bei jenen läßt sich folgende interessante Feststellung treffen:

Verlängert man das Kohlenstoffgerüst eines geradkettigen Alkoholes um eine Methylengruppe, dann ändert sich der b_v -Koeffizient umso drastischer, je länger die Kohlenstoffkette vor ihrer Erweiterung ohnehin war (Abb.3-7). Umso geringer jedoch nimmt der gemäß Gl.(20) definierte Hydrophobe Charakter H zu (Abb.3-8). Vergleicht man also jeweils zwei verschiedene Substanzen, deren b_v -Koeffizienten die gleiche Differenz haben sollen, dann ähneln sie sich bezüglich ihres Hydrophoben Charakters umso mehr, je größer ihre b_v -Werte dem Betrag nach sind.

Dieser unterschiedliche Einfluß, den die Verlängerung einer Kohlenstoffkette auf den b_v -Koeffizienten einerseits und den Hydrophoben Charakter H andererseits ausübt, ermöglichte es, mit Hilfe der Größe H die Verhältnisse in ternären Systemen — bestehend aus zwei Nichtelektrolyten und Wasser — wesentlich übersichtlicher und klarer zu beschreiben als es unter Zugrundelegung des b_v -Koeffizienten als einer alle Stoffe hinsichtlich ihrer Volumeneffekte charakterisierenden Größe möglich gewesen wäre.

3.2.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens in verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten läßt sich zusammenfassend folgendes feststellen:

1. Die eigenen Untersuchungen zeigen, daß in der Literatur angegebene b_v -Koeffizienten oft erheblich zu klein ausfallen.
2. Der Gültigkeitsbereich des linearen Zusammenhanges zwischen dem scheinbaren Molvolumen und der Konzentration scheint wesentlich kleiner zu sein als allgemein angenommen wird.
3. Die Feststellung, das scheinbare Molvolumen hydrophiler Verbindungen sei im stark verdünnten Bereich von der Konzentration unabhängig, konnte nicht gestützt werden.
4. Der Zusammenhang zwischen dem b_v -Koeffizienten eines Nichtelektrolyten und seiner Molekülzusammensetzung ließ sich erstmals quantitativ formulieren. Dies gelang durch die Einführung der Größe des "Hydrophoben Charakters H" einer Verbindung.

4 Das scheinbare Molvolumen von Nichtelektrolyten in ternären Systemen

4.1 Grundlagen

4.1.1 Begriffsbestimmungen und Erläuterungen

4.1.1.1 b-Lösung

Unter b-Lösung wird nachfolgend ein binäres System, bestehend aus Wasser und einem gelösten Stoff verstanden.

Die Volumeneigenschaften binärer Systeme werden durch das im vorangegangenen Abschnitt behandelte scheinbare Molvolumen des gelösten Stoffes charakterisiert.

4.1.1.2 t-Lösung

Eine t-Lösung sei ein ternäres System aus Wasser und zwei verschiedenen gelösten Stoffen.

Volumeneigenschaften ternärer Systeme lassen sich denen binärer analog beschreiben mit Hilfe des schon in der Einleitung erwähnten mittleren scheinbaren Molvolumens beider gelösten Stoffe (Gleichung (10)).

4.1.1.3 Verdünnen

Gibt man reines Wasser zu einer b- oder t-Lösung, wird dieser Vorgang Verdünnen oder Verdünnung der Lösung genannt.

Beim Verdünnen einer b-Lösung ändert sich das scheinbare Molvolumen des gelösten Stoffes, beim Verdünnen einer t-Lösung analog das mittlere scheinbare Molvolumen beider gelösten Stoffe. Der dilatometrische Meßvorgang, mit dem man die dabei auftretende Volumenänderung quantitativ erfassen kann, wurde Verdünnungsmessung genannt (Abschn. 3.1).

4.1.1.4 Mischen

Mit Mischen ist das Vermischen zweier verschiedener b-Lösungen gemeint.

Der hypothetische, dem Mischen entgegengesetzte Vorgang, also die Zerlegung eines ternären Systemes in zwei binäre Systeme, soll als Trennen der t-Lösung bezeichnet werden.

4.1.1.4-1 Mischungsmolvolumen

Mischt man eine b-Lösung, die n_A Mole der Substanz A enthält und die Konzentration c_A und das Volumen v_A hat, mit einer n_B Mole der Substanz B enthaltenden b-Lösung der Konzentration c_B und des Volumens v_B , dann entsteht eine t-Lösung aus A und B, deren Volumen $v_{(A+B)}$ sei und deren Zusammensetzung durch die Molenbrüche $\chi_A = n_A / (n_A + n_B)$ und $\chi_B = n_B / (n_A + n_B)$ charakterisiert wird.

Für die Konzentration $c_{(A+B)}$ der t-Lösung gilt

$$c_{(A+B)} = \chi_A \cdot c_A + \chi_B \cdot c_B,$$

und wenn c_A und c_B gleich groß sind

$$c_{(A+B)} = c_A = c_B = c.$$

Die beim oben beschriebenen Mischen der gleichkonzentrierten b-Lösungen (Konzentration c) beobachtbare Volumenänderung

$\Delta v_{m,c}$ ist

$$\Delta v_{m,c} = v_{(A+B)} - v_A - v_B, \quad (23)$$

und das Mischungsmolvolumen $V_{m,c}$ bei dieser Konzentration

* In der vorliegenden Arbeit wurden nur Volumeneffekte beim Mischen von gleichkonzentrierten b-Lösungen gemessen und ausgewertet. Das Mischen von b-Lösungen verschiedener Substanzen mit außerdem unterschiedlichen Konzentrationen kann immer in das Mischen gleichkonzentrierter b-Lösungen und anschließendes Verdünnen der t-Lösung zerlegt werden.

sei definiert als

$$V_{m,c} = \frac{\Delta v_{m,c}}{n_A + n_B} \left[\frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right] \quad (24)$$

Das Mischungsmolvolumen beim Entstehen einer t-Lösung mit den Molenbrüchen $x_A = x_B = 1/2$ (" 1:1-t-Lösung ") wird nachfolgend 1:1-Mischungsmolvolumen $V_{M,c}$ genannt.

4.1.1.4-2 Mischmessung

4.1.1.4-2.1 Definition

Der dilatometrische Meßvorgang, mit dem die beim Mischen von b-Lösungen auftretenden Volumenänderungen quantitativ verfolgt werden können, heiße Mischmessung.

Hierbei füllt man den Reaktionsraum des in Abschnitt 2.1 beschriebenen Dilatometers mit der b-Lösung der Verbindung A und den Zugaberaum mit jener der Verbindung B, wobei beide b-Lösungen stets gleichkonzentriert sind.

4.1.1.4-2.2 Auswertung

Analog den in Abschnitt 3.1 behandelten Verdünnungsmessungen erhält man beim sukzessiven Mischen zweier b-Lösungen zunächst die Meniskusverschiebung in der Meßkapillare — ausgedrückt in Form einer Spannungsänderung ΔS_i — als Funktion der Umdrehung U_i . Aus $\Delta S_i = f(U_i)$ gewinnt man die Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens $V_{m,c}$ von den Molenbrüchen x_A und x_B , also vom Ausmaß der Vermischung, über folgende Beziehungen: Mit Gleichung (24) ist

$$V_{m,c,i} = \frac{Q \cdot \Delta S_i}{n_A + n_B} \quad (25)$$

Da $c_A = c_B = c$, gilt für die Stoffmengen n_A und n_B im

Reaktionsraum (also dem Raum, in dem die beiden b-Lösungen vermischt werden,):

$$n_A = \frac{c \cdot V_0}{10^3} = \text{const.}$$

und

$$n_{B,i} = \frac{c \cdot K \cdot U_i}{10^3} .$$

Damit wird aus Gl.(25):

$$V_{m,c,i} = \frac{10^3 \cdot Q \cdot \Delta S_i}{c (V_0 + K \cdot U_i)} \quad ; \quad (26)$$

Für die Molenbrüche der im Reaktionsraum befindlichen Verbindungen ergibt sich dann

$$x_{A,i} = \frac{n_A}{n_A + n_{B,i}} = \frac{V_0}{V_0 + K \cdot U_i}$$

und

$$x_{B,i} = 1 - x_{A,i} .$$

Ist, wie oben beschrieben, der Reaktionsraum des Dilatometers mit der b-Lösung A und der Zugaberaum mit der b-Lösung B gefüllt, erhält man als Ergebnis der dilatometrischen Mischmessung das Mischungsmolvolumen $V_{m,c}$ als Funktion des Molenbruches x_A zwischen $x_A = 1$ und $x_A \approx 0,5$.

Füllt man umgekehrt den Reaktionsraum mit B und den Zugaberaum mit A, dann ergibt sich $V_{m,c}$ zwischen $x_A = 0$ und $x_A \approx 0,5$.

Beide Kurven überlappen, so daß sich bei gegebener Konzentration mit zwei Mischmessungen die Volumeneigenschaften sämtlicher Mischungsverhältnisse der beiden b-Lösungen quantitativ erfassen lassen.

4.1.1.5 Ideale b-Lösung und ideale t-Lösung

Eine b-Lösung bezeichnet man bezüglich ihrer Volumeneigenschaften dann als ideal, wenn beim Auflösen des reinen Stoffes in Wasser kein Volumeneffekt auftritt, das scheinbare Molvolumen des gelösten Stoffes also gleich dem Molvolumen der reinen Komponente ist.

Unter einer idealen t-Lösung soll nachfolgend jedoch nicht verstanden werden, daß beim gleichzeitigen Auflösen zweier verschiedener Substanzen in Wasser keine Volumenänderung zu beobachten ist, sondern daß sich die Volumeneigenschaften des ternären Systemes additiv aus den Volumeneigenschaften der binären Systeme zusammensetzen. Das heißt, das mittlere scheinbare Molvolumen in der t-Lösung muß sich bei idealem Verhalten exakt lediglich aus den scheinbaren Molvolumen der b-Lösungen ergeben.

4.1.2 Kreisprozeß für das Verdünnen einer t-Lösung

Nachfolgend wird der Zusammenhang hergestellt zwischen

- dem mittleren scheinbaren Molvolumen zweier Verbindungen in einem ternären System,
- den scheinbaren Molvolumen der einzelnen Komponenten in den binären Systemen und
- den Mischungsmolvolumen beim Mischen der binären Systeme.

Gegeben sei eine t-Lösung aus n_A Mol der Verbindung A, n_B Mol der Verbindung B und Wasser. Ist v das Gesamtvolumen der t-Lösung, gilt für ihre Konzentration c :

$$c = (n_A + n_B)/v .$$

Das reale mittlere scheinbare Molvolumen der beiden Verbindungen in dieser t-Lösung der Konzentration c sei $\bar{V}_{\text{real},c}$.

Verdünt man die t-Lösung durch Zugabe von n_W Molen reinen Wassers auf das Volumen $\hat{v}$, hat sie die Konzentration $\hat{c} = (n_A + n_B)/\hat{v}$, und das reale mittlere scheinbare Molvolumen ist $\bar{\Phi}_{\text{real},\hat{c}}$.

Für die bei dieser Verdünnung auftretende Volumenänderung $\Delta v = \hat{v} - v - n_W V_W$ gilt dann

$$\Delta v = (n_A + n_B) \cdot (\bar{\Phi}_{\text{real},\hat{c}} - \bar{\Phi}_{\text{real},c}) \quad (27)$$

Δv kann man sich aufgrund eines in Abb.4-1 dargestellten Kreisprozesses aus 4 Teilvolumenänderungen zusammengesetzt denken. Diese werden nachfolgend beschrieben.

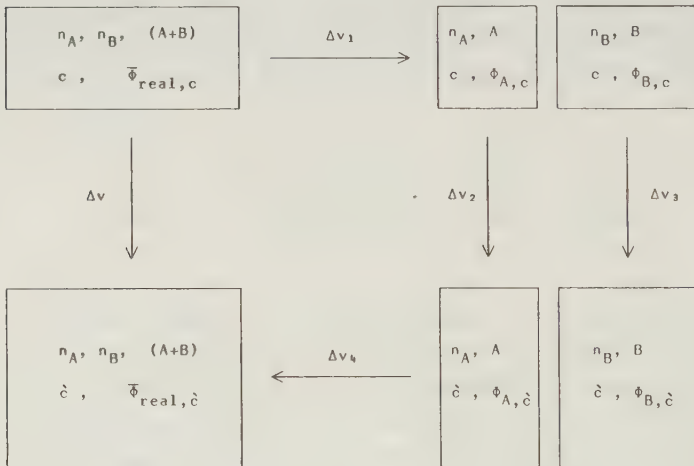


Abb. 4-1 Kreisprozeß für das Verdünnen einer t-Lösung

- n_A - Stoffmenge der Verbindung A [mol],
- c - Konzentration [mol/l],
- $\Phi_{A,c}$ - (absolutes) scheinbares Molvolumen der Vbdg. A bei der Konzentration c [ml/mol],
- $\bar{\Phi}_{\text{real},c}$ - (absolutes) reales mittleres scheinbares Molvolumen der Vbdgg. A und B bei der Konzentration c .

1. Trennen der t-Lösung bei der Konzentration c

Zerlegt man die aus n_A Molen A und n_B Molen B bestehende t-Lösung der Konzentration c in eine nur n_A Mole A und eine zweite nur n_B Mole B enthaltende b-Lösung — beide b-Lösungen sollen ebenfalls die Konzentration c haben —, dann ist die hierbei auftretende Volumenänderung Δv_1 gemäß Gl.(24) gegeben durch

$$\Delta v_1 = -(n_A + n_B) V_{m,c} .$$

2. und 3. Verdünnung der b-Lösungen von der Konzentration c auf die Konzentration $\hat{c}$

Anschließend wird die n_A Mole A enthaltende b-Lösung mit der Konzentration c und dem scheinbaren Molvolumen $\Phi_{A,c}$ auf die Konzentration $\hat{c}$ verdünnt. Die hiermit verbundene Volumenänderung Δv_2 beträgt

$$\Delta v_2 = n_A (\Phi_{A,\hat{c}} - \Phi_{A,c}) .$$

Analog erhält man beim Verdünnen der b-Lösung B :

$$\Delta v_3 = n_B (\Phi_{B,\hat{c}} - \Phi_{B,c}) .$$

4. Mischen der b-Lösungen bei der Konzentration $\hat{c}$

Beim Mischen der beiden auf die Konzentration $\hat{c}$ verdünnten b-Lösungen ändert sich das Volumen um

$$\Delta v_4 = (n_A + n_B) V_{m,\hat{c}} .$$

Für die Volumenänderung Δv der Gl.(27) gilt

$$\begin{aligned} \Delta v &= \Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta v_3 + \Delta v_4 \\ &= n_A (\Phi_{A,\hat{c}} - \Phi_{A,c}) + n_B (\Phi_{B,\hat{c}} - \Phi_{B,c}) + (n_A + n_B) (V_{m,\hat{c}} - V_{m,c}) . \end{aligned}$$

Division durch $n_A + n_B$ in Verbindung mit Gl.(27) ergibt

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_{\text{real},c} - \bar{\Phi}_{\text{real},c} &= X_A(\Phi_{A,c} - \Phi_{A,c}) + X_B(\Phi_{B,c} - \Phi_{B,c}) \\ &+ (V_{m,c} - V_{m,c}) \end{aligned} \quad (28)$$

Das heißt, das molare Verdünnungsvolumen einer t-Lösung unterscheidet sich von der entsprechenden Summe der molaren Verdünnungsvolumen der b-Lösungen durch die Differenz der Mischungsmolvolumen der End- und Anfangskonzentrationen.

Verdünnst man die t-Lösung auf die Konzentration $c = 0$, erhält man nach Umformung

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_{\text{real},c} - \bar{\Phi}_{\text{real},0} &= X_A(\Phi_{A,c} - \Phi_{A,0}) + X_B(\Phi_{B,c} - \Phi_{B,0}) \\ &+ (V_{m,c} - V_{m,0}) \end{aligned} \quad (29)$$

Zahlreiche Messungen der vorliegenden Arbeit zeigten, daß das Mischungsmolvolumen für unendliche Verdünnung $V_{m,0}$ beim Mischen von Nichtelektrolyt-b-Lösungen Null ist (Abschnitt 4.2.2.3 und 4.2.2.4). t-Lösungen zweier Nichtelektrolyte verhalten sich also bei unendlicher Verdünnung ideal, und es muß daher gelten

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_{\text{real},0} &= \bar{\Phi}_{\text{ideal},0} \\ &= X_A \cdot \Phi_{A,0} + X_B \cdot \Phi_{B,0} \end{aligned} \quad (30)$$

Damit wird aus Gl.(29) :

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_{\text{real},c} &= X_A \cdot \Phi_{A,c} + X_B \cdot \Phi_{B,c} + V_{m,c} \\ &= \bar{\Phi}_{\text{ideal},c} + V_{m,c} \end{aligned} \quad (31)$$

Das mittlere scheinbare Molvolumen in einer durch die Molbruchteile X_A und X_B charakterisierten t-Lösung der Konzentration c unterscheidet sich also von der durch X_A und X_B gewichteten Summe der scheinbaren Molvolumen der b-Lösungen durch das Mischungsmolvolumen bei der Konzentration c .

4.1.3 Überblick über die Messungen der ternären Systeme

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde das schon von Sangster [52] mit Hilfe von Dichtemessungen untersuchte ternäre System Saccharose/Harnstoff/Wasser dilatometrisch erneut vermessen. Dadurch sollte geklärt werden, ob die von Sangster vernachlässigten Abweichungen zwischen experimentell ermittelten und aus den scheinbaren Molvolumen der b-Lösungen berechneten mittleren scheinbaren Molvolumen lediglich meßtechnisch bedingt waren, und sich eine Saccharose-Harnstoff-t-Lösung als typische t-Lösung zweier Nichteлектроlyte also möglicherweise wirklich ideal verhält, oder ob nicht auch hier prinzipiell Abweichungen vom idealen Verhalten zu erkennen sind.

Die eigenen Messungen zu dieser Untersuchung (Abschn. 4.2.2) zeigen — im Unterschied zu den Ergebnissen von Sangster — ideales Verhalten des Systemes Saccharose/Harnstoff/Wasser jedoch nur bei unendlicher Verdünnung. Mit steigender Konzentration treten dann zunehmende Abweichungen auf.

Nachdem somit für eine typische Nichteлектроlyt-Nichteлектроlyt-t-Lösung bei endlichen Konzentrationen nichtideales Verhalten experimentell gesichert und auch quantitativ beschrieben werden konnte, werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit 66 aus Wasser und zwei Nichteлектроlyten bestehende ternäre Systeme dilatometrisch vermessen. Es sollen damit die Abweichungen der realen t-Lösungen vom idealen Verhalten systematisch erfaßt werden.

Insbesondere wird dabei folgendes geprüft:

1. Bei einer t-Lösung zweier gegebener Nichteлектроlyte A und B und gegebener Konzentration c die Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens $V_{m,c}$ vom Mischungsverhältnis der Komponenten A und B, also

$$V_{m,c} = f(x_A, x_B) \quad (\text{geg.: } A, B; c = \text{const.}) .$$

2. Bei einer t-Lösung zweier gegebener Nichtelektrolyte A und B und gegebener Zusammensetzung die Abhängigkeit der Größe V_m von der Konzentration der t-Lösung, also

$$V_m = f(c) \quad (\text{geg.: } A, B; \quad x_A, x_B = \text{const.}) .$$

3. Der Einfluß der Nichtelektrolyte A und B auf die unter Punkt 1 und 2 beschriebenen Abhängigkeiten, also

$$V_m = f(A, B) \quad (x_A, x_B, c = \text{const.}) .$$

Hierbei wird unterteilt in

- t-Lösungen zweier hydrophober Stoffe,
- t-Lösungen zweier hydrophiler Stoffe und
- t-Lösungen eines hydrophoben und eines hydrophilen Stoffes.

Anhand dieser Untersuchungen soll versucht werden, die gegenüber den b-Lösungen veränderten Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in der t-Lösung zu charakterisieren.

4.2. Abweichungen der t-Lösungen vom idealen Verhalten

4.2.1 Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens vom Mischungsverhältnis der Nichtelektrolyte

Die Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens $V_{m,c}$ vom Mischungsverhältnis — charakterisiert durch die Molenbrüche X_A und X_B^* — der in einer t-Lösung vorhandenen Nichtelektrolyte A und B wurde an etwa 70 Mischmessungen überprüft. Bei einem gegebenen Nichtelektrolytpaar wurden hierbei auch Messungen bei mehreren Konzentrationen der b-Lösungen durchgeführt.

Sämtliche Mischmessungen zeigen für $V_{m,c} = f(X_A)$ parabolische, um den Molenbruch $X_A = X_B = 1/2$ symmetrische Kurven.

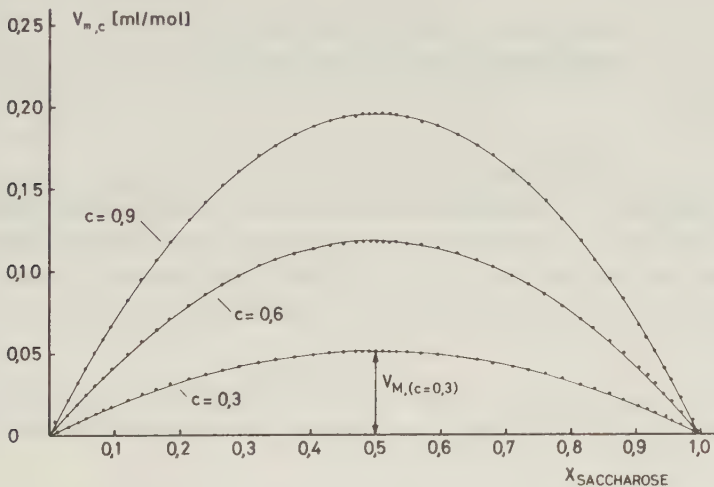


Abb. 4-2 Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens $V_{m,c}$ vom Molenbruch X am Beispiel des Nichtelektrolytpaares Saccharose/Harnstoff bei 3 verschiedenen Konzentrationen c

* Es gilt stets $X_A + X_B = 1$, also nicht $X_A + X_B + X_W = 1$.

Mit $V_{M,c}$, dem Mischungsmolvolumen einer 1:1-t-Lösung der Konzentration c , gilt für das Mischungsmolvolumen $V_{m,c}$ bei einem beliebigen Mischungsverhältnis also :

$$V_{m,c} = 4 \cdot X_A \cdot X_B \cdot V_{M,c} \quad , \quad (32)$$

und für $X_A = X_B = 1/2$ folgt : $V_{m,c} = V_{M,c}$.

In Abb. 4-2 sind exemplarisch die Funktionen $V_{m,c} = f(X_{\text{Saccharose}})$ des Nichtelektrolytpaares Saccharose/Harnstoff für 3 unterschiedliche Konzentrationen wiedergegeben.

4.2.2 Abhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens von der Konzentration einer t-Lösung

4.2.2.1 Allgemeine Zusammenhänge

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nur dem 1:1-Mischungsmolvolumen V_M Aufmerksamkeit geschenkt. Denn das für beliebige Mischungsverhältnisse geltende Mischungsmolvolumen V_m kann aus diesem stets über die Beziehung (32) errechnet werden.

Aus Gl.(31) folgt für das reale mittlere scheinbare Molvolumen $\bar{\Phi}_{\text{Real},c}^*$ einer 1:1-t-Lösung der Konzentration c :

* $\bar{\Phi}_{\text{Real}}$ (Real groß geschrieben) bedeutet das mittlere scheinbare Molvolumen einer realen 1:1-t-Lösung und $\bar{\Phi}_{\text{real}}$ (real klein geschrieben) das mittlere scheinbare Molvolumen einer realen t-Lösung mit beliebigem Mischungsverhältnis der beiden Nichtelektrolyte.
Für die ideale Verhältnisse beschreibenden Größen $\bar{\Phi}_{\text{Ideal}}$ und $\bar{\Phi}_{\text{ideal}}$ gilt entsprechendes.

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_{\text{Real},c} &= \frac{1}{2} (\bar{\Phi}_{A,c} + \bar{\Phi}_{B,c}) + V_{M,c} \\ &= \bar{\Phi}_{\text{Ideal},c} + V_{M,c}\end{aligned}\quad (33)$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit des realen mittleren scheinbaren Molvolumens einer 1:1-t-Lösung $\bar{\Phi}_{\text{Real}} = f(c)$ erhält man analog

$$\left[\bar{\Phi}_{\text{Real}} = f(c) \right] = \left[\bar{\Phi}_{\text{Ideal}} = f(c) \right] + \left[V_M = f(c) \right] \quad (34)$$

und damit

$$\left[V_M = f(c) \right] = \left[\bar{\Phi}_{\text{Real}} = f(c) \right] - \left[\bar{\Phi}_{\text{Ideal}} = f(c) \right], \quad (35)$$

wobei

$$\left[\bar{\Phi}_{\text{Ideal}} = f(c) \right] = \frac{1}{2} \left[\bar{\Phi}_A = f(c) \right] + \frac{1}{2} \left[\bar{\Phi}_B = f(c) \right] \quad (36)$$

ist.

Für eine Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens stehen damit prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung.

4.2.2.2 Methoden der Bestimmung

4.2.2.2-1 Indirekte Methode

4.2.2.2-1.1 Verwendung absoluter scheinbarer Molvolumen

$V_M = f(c)$ läßt sich gemäß Gl.(35) indirekt aus den Konzentrationsabhängigkeiten des realen und idealen mittleren scheinbaren Molvolumens ermitteln :

$\bar{\Phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ errechnet sich dabei gemäß Gl.(36) aus den in Abschnitt 3 erläuterten Konzentrationsabhängigkeiten der scheinbaren Molvolumen der Verbindungen A und B in den b-Lösungen.

$\bar{\Phi}_{\text{Real}} = f(c)$ wird analog den Verhältnissen binärer Systeme aus Verdünnungsmessungen der entsprechenden t-Lösung und der Dichte der " Stamm-t-Lösung " erhalten.

Da sich die Funktionen $\bar{\Phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ und $\bar{\Phi}_{\text{Real}} = f(c)$ bei unendlicher Verdünnung schneiden (Gl.(30)), ergibt ihre Differenz direkt die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens.

Abbildung 4-3 zeigt die einzelnen Konzentrationsabhängigkeiten der Gleichungen (36) und (35), wie sie für die t-Lösung und die beiden entsprechenden b-Lösungen zweier hydrophober Stoffe im verdünnten Bereich — hier bestehen lineare Zusammenhänge zwischen den scheinbaren Molvolumen und der Konzentration — typisch sind.

In die Bestimmung von $V_M = f(c)$ nach dieser Methode gehen Fehler von 6 verschiedenen Messungen ein, nämlich die der 3 dilatometrischen Messungen, mit denen die Konzentrationsabhängigkeiten von $\bar{\Phi}_{\text{Real}}$, Φ_A und Φ_B bestimmt wurden, und die der 3 Dichtebestimmungen der entsprechenden Stammlösungen. Wegen dieser vielen Fehlerquellen wurde $V_M = f(c)$ mit Hilfe absoluter scheinbarer Molvolumen nicht ermittelt.

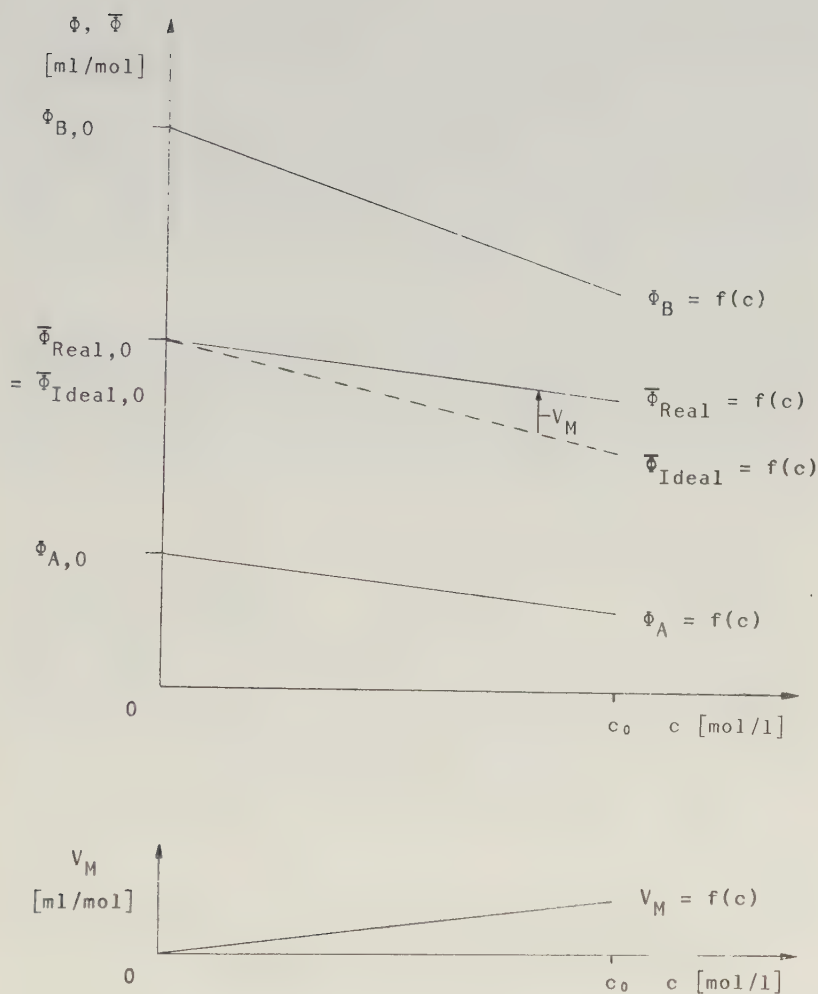


Abb. 4-3 Indirekte Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens V_M unter Verwendung absoluter scheinbarer Molvolumen ϕ

4.2.2.2-1.2 Verwendung relativer scheinbarer Molvolumen

Unter Verzicht auf die 3 Dichtemessungen läßt sich $V_M = f(c)$ lediglich durch Auswerten der relativen scheinbaren Molvolumen ϕ bzw. $\bar{\phi}$ erhalten, obwohl sich die Funktionen $\phi_{\text{Real}} = f(c)$ und $\phi_{\text{Ideal}} = f(c)$ im Gegensatz zu den absoluten Größen bei unendlicher Verdünnung nicht schneiden.

Die bei Verwendung der relativen scheinbaren Molvolumen zur Abb. 4-3 analogen Verhältnisse sind in Abb. 4-4 dargestellt (vergl. dazu auch Abb. 3-1), wobei der Übersicht halber die Konzentrationsabhängigkeiten in den binären Systemen weggelassen wurden.

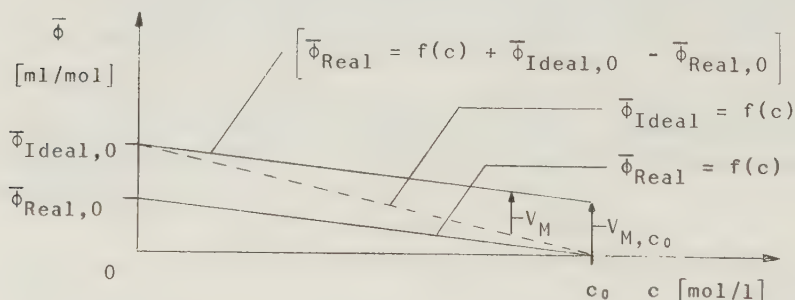


Abb. 4-4 Indirekte Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens V_M unter Verwendung relativer scheinbarer Molvolumen ϕ

Die Kurve $\bar{\phi}_{\text{Real}} = f(c)$ wird um den Betrag $(\bar{\phi}_{\text{Ideal},0} - \bar{\phi}_{\text{Real},0})$ parallel zur ϕ -Achse verschoben, so daß sie die Funktion $\phi_{\text{Ideal}} = f(c)$ bei unendlicher Verdünnung schneidet (oberste Gerade in Abb. 4-4).

Die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens ergibt sich dann entsprechend der Verwendung absoluter Größen

als Differenz zwischen dieser verschobenen Kurve und der Funktion $\bar{\phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ gemäß

$$\begin{aligned} \left[V_M = f(c) \right] &= \left[\bar{\phi}_{\text{Real}} = f(c) \right] - \left[\bar{\phi}_{\text{Ideal}} = f(c) \right] \\ &+ \bar{\phi}_{\text{Ideal},0} - \bar{\phi}_{\text{Real},0} \end{aligned} \quad (37)$$

$V_M = f(c)$ nach Gl.(37) aus relativen scheinbaren Molvolumen zu bestimmen besitzt den Vorteil, daß nur mit dilatometrischen Messungen — nämlich Verdünnungsmessungen der t-Lösung und der beiden entsprechenden b-Lösungen — die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens über einen sehr großen Konzentrationsbereich erhalten werden kann. In ein gemäß Gl.(37) berechnetes 1:1-Mischungsmolvolumen der Konzentration c $V_{M,c}$ gehen daher nur die Fehler dreier Verdünnungsmessungen ein.

Außerdem läßt sich das "Zusammenpassen" dieser 3 Messungen durch eine zusätzliche Mischmessung der beiden b-Lösungen bei der Konzentration c_0 der Stammlösung nachprüfen. Mit dieser Messung nämlich erhält man direkt V_{M,c_0} , und es muß — wie aus Abb. 4-4 ersichtlich ist — gelten:

$$V_{M,c_0} = \bar{\phi}_{\text{Ideal},0} - \bar{\phi}_{\text{Real},0}$$

4.2.2.2-2 Direkte Methode

Die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens läßt sich auch direkt mit Hilfe dilatometrischer Mischmessungen erhalten.

Eine Mischmessung gestattet zwar, die Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens $V_{m,c}$ vom Mischungsverhältnis der gemischten Lösungen zu untersuchen, doch läßt sie die Bestim-

mung des 1:1-Mischungsmolvolumens $V_{M,c}$ nur für eine einzige Konzentration zu, nämlich für die der beiden (gleichkonzentrierten) b-Lösungen, welche vermischt werden. Zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens sind also soviel Messungen durchzuführen, wie Meßpunkte benötigt werden. In die Größe $V_{M,c}$ einer gegebenen Konzentration geht allerdings nur der Fehler einer einzigen Messung ein.

4.2.2.2-3 Vor- und Nachteile beider Methoden

Die Vor- und Nachteile, für ein gegebenes ternäres System die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens direkt oder indirekt zu bestimmen, lassen sich wie folgt zusammenfassen :

Bei der indirekten Methode kann man mit relativ wenigen dilatometrischen Messungen einen sehr großen Konzentrationsbereich erfassen. Für den gleichen Bereich erfordert die direkte Methode ein Vielfaches an Messungen.

Da für eine gegebene Konzentration ein $V_{M,c}$ -Wert bei der indirekten Methode aus 3, bei der direkten aus nur einer Messung errechnet wird, stellt die direkte Methode die genauere dar.

In der vorliegenden Arbeit wurden beide Methoden zur Anwendung gebracht, und zwar

- die direkte, um die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens in verdünnten Lösungen mit möglichst großer Genauigkeit zu erhalten (Abschn. 4.2.2.3-2 und 4.2.3), und
- die indirekte, um bei 10 ausgewählten ternären Systemen $V_M = f(c)$ über einen besonders großen Konzentrationsbereich zu bestimmen und dadurch einen noch besseren Überblick zu bekommen (Abschn. 4.2.2.3).

4.2.2.3 Meßergebnisse

4.2.2.3-1 Vermessene Systeme

Im vorliegenden Abschnitt wird die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens von 10 repräsentativ ausgewählten ternären Systemen beschrieben. Es sind

- 3 Systeme mit 2 hydrophilen Nichtelektrolyten :

Glycerin	und	Sorbit,
Glukose	und	Saccharose,
Saccharose	und	Harnstoff,

- 4 Systeme mit 2 hydrophoben Nichtelektrolyten :

Äthandiol	und	1.4-Butandiol,
Äthandiol	und	1.6-Hexandiol,
1.4-Butandiol	und	1.6-Hexandiol,
Methanol	und	Butanol-1 und

- 3 Systeme mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Nichtelektrolyten :

Glycerin	und	1.4-Butandiol,
Sorbit	und	1.4-Butandiol,
Saccharose	und	1.4-Butandiol.

4.2.2.3-2 Graphische Darstellungen

Einteilung der Abbildungen :

Abb. 4-5: Systeme mit 2 hydrophilen Stoffen,

Abb. 4-6: Systeme mit 2 hydrophoben Stoffen,

Abb. 4-7: Systeme mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Stoff.

Abb. 4-5a :

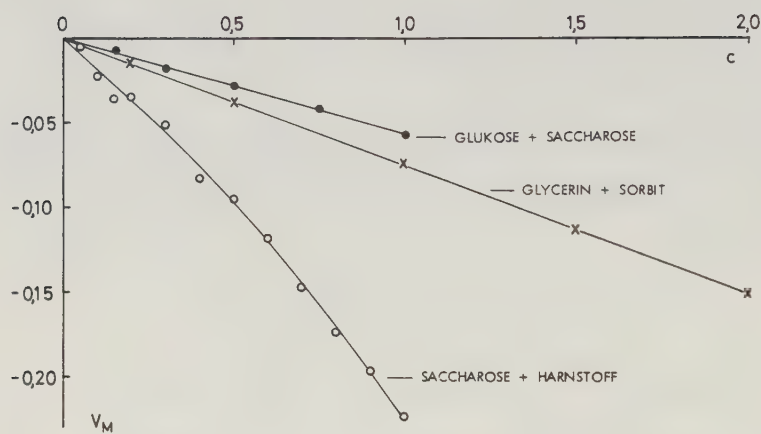


Abb. 4-5b :

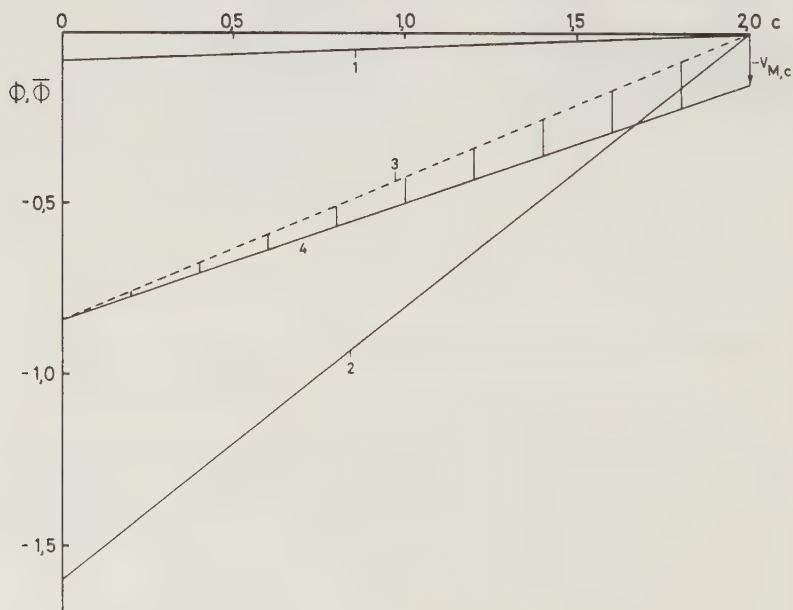


Abb. 4-6a :

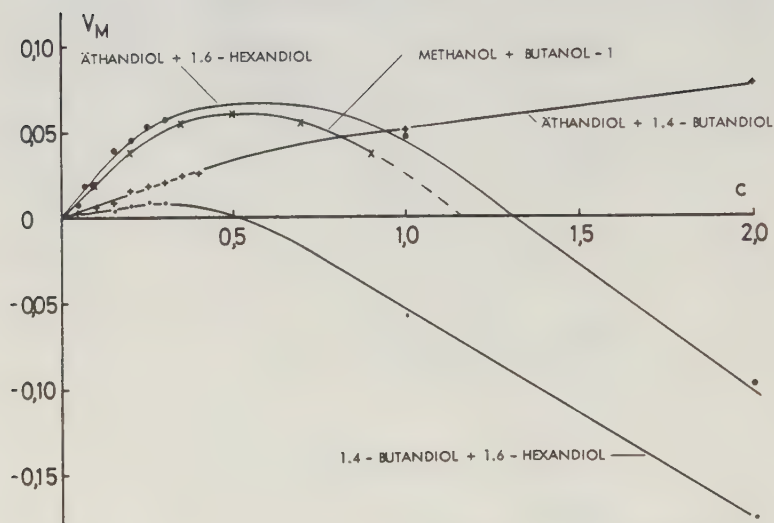


Abb. 4-6b :

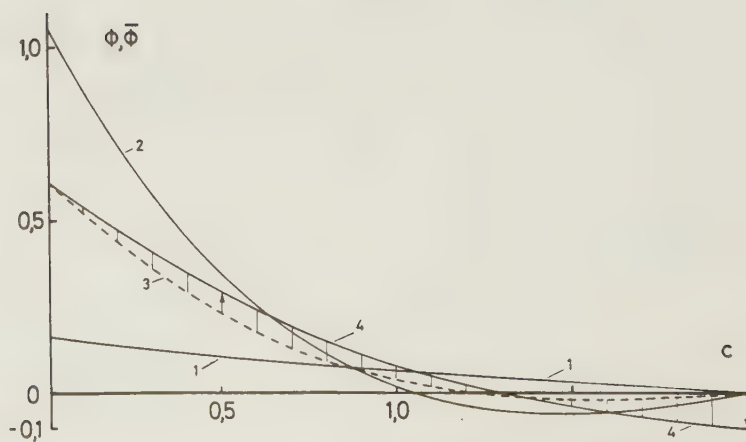
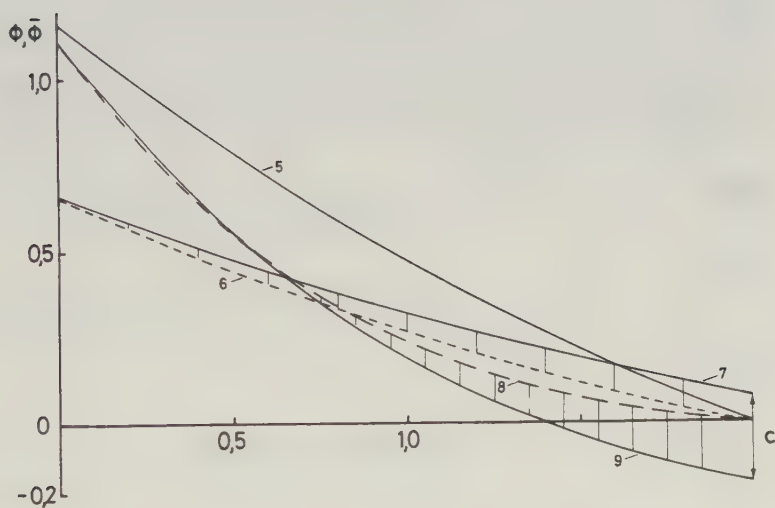


Abb. 4-6c :



Zu den Abb. 4-6 :

1. $\Phi_{1,2} = f(c)$

2. $\Phi_{1,6} = f(c)$

3. $\bar{\Phi}_{\text{Ideal}}(1,2 + 1,6) = f(c)$

4.
$$\left[\begin{array}{l} \bar{\Phi}_{\text{Real}}(1,2 + 1,6) = f(c) \\ + \bar{\Phi}_{\text{Ideal}}(1,2 + 1,6), 0 \\ - \bar{\Phi}_{\text{Real}}(1,2 + 1,6), 0 \end{array} \right]$$

5. $\Phi_{1,4} = f(c)$

6. $\bar{\Phi}_{\text{Ideal}}(1,2 + 1,4) = f(c)$

7.
$$\left[\begin{array}{l} \bar{\Phi}_{\text{Real}}(1,2 + 1,4) = f(c) \\ + \bar{\Phi}_{\text{Ideal}}(1,2 + 1,4), 0 \\ - \bar{\Phi}_{\text{Real}}(1,2 + 1,4), 0 \end{array} \right]$$

8. $\bar{\Phi}_{\text{Ideal}}(1,4 + 1,6) = f(c)$

9.
$$\left[\begin{array}{l} \bar{\Phi}_{\text{Real}}(1,4 + 1,6) = f(c) \\ + \bar{\Phi}_{\text{Ideal}}(1,4 + 1,6), 0 \\ - \bar{\Phi}_{\text{Real}}(1,4 + 1,6), 0 \end{array} \right]$$

Abb. 4-7a :

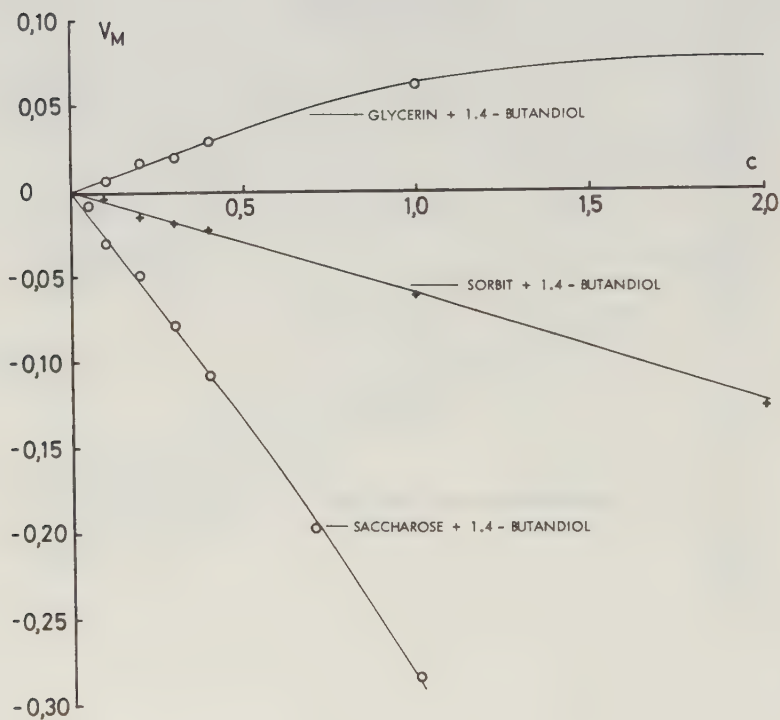
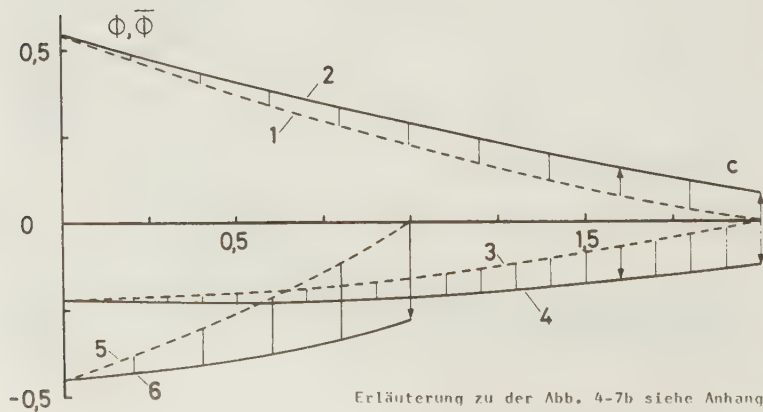


Abb. 4-7b :



Erläuterung zu der Abb. 4-7b siehe Anhang.

Die Abbildungen 4-5a, 4-6a und 4-7a geben die Funktionen $V_M = f(c)$ der oben aufgeführten Systeme wieder. Ausgezogene Linien stellen dabei nach der indirekten Methode erhaltene Konzentrationsabhängigkeiten des 1:1-Mischungsmolvolumens dar, während die eingezeichneten Meßpunkte – sie sind in Tabelle 7-1 aufgeführt – nach der direkten Methode, also durch Mischmessungen gewonnene 1:1-Mischungsmolvolumen verkörpern.

Einheiten: V_M in [ml/mol] und c in [mol/l].

In den Abbildungen 4-5b,c, 4-6b,c und 4-7b sind die zur Gewinnung von $V_M = f(c)$ gemäß Gl.(37) notwendigen Funktionen $\left[\bar{\Phi}_{\text{Real}} = f(c) + \bar{\Phi}_{\text{Ideal},0} - \bar{\Phi}_{\text{Real},0} \right]$ und $\bar{\Phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ der t-Lösungen, sowie die zur Errechnung von $\bar{\Phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ benötigten Abhängigkeiten $\phi_A = f(c)$ und $\phi_B = f(c)$ der b-Lösungen graphisch dargestellt.

Ausgezogene Linien bedeuten hier durch Verdünnen der b- bzw. t-Lösungen experimentell erhaltene Meßkurven, und gestrichelte Linien unter der Voraussetzung idealen Verhaltens berechnete Konzentrationsabhängigkeiten des mittleren scheinbaren Molvolumens der t-Lösungen (Gl.(36)).

Die Funktionen der t-Lösungen wurden für jedes einzelne der 10 Systeme gezeichnet, während eine für mehrere Systeme benötigte Abhängigkeit ein- und derselben b-Lösung nur einmal aufgeführt ist.

Einheiten: ϕ und $\bar{\Phi}$ in [ml/mol], c in [mol/l].

Bedeutung der Abkürzungen :

Bu	Butanol-1,
Glu	Glukose,
Gly	Glycerin,

HS	Harnstoff,
Me	Methanol,
Sac	Saccharose,
Sor	Sorbit,
1.2	Äthandiol,
1.4	1.4-Butandiol,
1.6	1.6-Hexandiol.

4.2.2.4 Auswertung der Meßergebnisse

4.2.2.4-1 Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens bei niedrigen Konzentrationen

Die für $c < 0,25$ direkt ermittelten 1:1-Mischungsmolvolumen zeigen :

1. Das Vorzeichen von V_M ist bei t-Lösungen

- zweier hydrophiler Verbindungen stets negativ,
- zweier hydrophober Verbindungen stets positiv
(kann sich aber bei höherer Konzentration umkehren),
- einer hydrophilen mit einer hydrophoben Verbindung negativ oder positiv, wobei dies von den Beträgen der b_V -Werte abhängt.

Diese Aussagen werden durch die weiteren in Abschnitt 4.2.3.2 beschriebenen Meßergebnisse bestätigt.

2. V_M sinkt mit fallender Konzentration dem Betrag nach und wird bei unendlicher Verdünnung Null.

3. Zwischen V_M und der Konzentration besteht ein linearer Zusammenhang.

4.2.2.4-2 Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens bei höheren Konzentrationen

Obwohl Messungen im verdünnten Bereich Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind, wurde bei den 10 erwähnten Systemen $V_M = f(c)$ auch für relativ hohe Konzentrationen ermittelt. Dadurch sollte ein noch größerer Überblick geschaffen werden. Zur " stichprobenartigen " Kontrolle dieser indirekt ermittelten Konzentrationsabhängigkeiten dienen einzelne, auch direkt durchgeführte Messungen. Jene sind in den Abbildungen 4-5a, 4-6a und 4-7a als Punkte, Kreise oder Kreuze eingezeichnet.

Aus den in diesen Abbildungen wiedergegebenen Funktionen lassen sich über die Konzentrationsabhängigkeit des 1-1-Mischungsmolvolumens folgende allgemeine Aussagen machen :

4.2.2.4-2.1 Systeme mit 2 hydrophilen und Systeme mit einer hydrophilen und einer hydrophoben Verbindung

Hier ist ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen V_M und c im gesamten vermessenen Bereich zu beobachten.

4.2.2.4-2.2 Systeme mit 2 hydrophoben Verbindungen

V_M hängt nur in verdünnten (bis $c \approx 0,25$ mol/l) und relativ konzentrierten (etwa ab $c = 1$ mol/l) Lösungen linear von c ab. Im mittleren Konzentrationsbereich (c zwischen 0,25 und 1 mol/l) können starke Abweichungen von der Linearität, verbunden mit einem Maximum und einer zweiten Nullstelle auftreten.

Das Vorhandensein einer zusätzlichen Nullstelle bedeutet, daß sich das vorliegende System bei einer endlichen Konzentration zum zweiten Male ideal verhält. Oberhalb dieser Konzentration kehrt sich das Vorzeichen des 1:1-Mischungsmolvolumens um.

Eine Nullstelle kommt dabei zustande durch einen Schnitt der Funktionen $\bar{\phi}_{\text{Real}} = f(c)$ und $\bar{\phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ (Abb. 4-6b,c).

Die Kurven $\bar{\phi}_{\text{Real}} = f(c)$ zeigen in allen 10 Systemen dem Betrag nach kleinere Anfangssteigungen und geringere Krümmungen bei hohen Konzentrationen als die entsprechenden $\bar{\phi}_{\text{Ideal}}$ -Abhängigkeiten.

$\bar{\phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ verläuft bei hohen Konzentrationen umso gekrümmter, je mehr die Konzentrationsabhängigkeiten der scheinbaren Molvolumen in den zugehörigen b-Lösungen von linearen Beziehungen in diesem Bereich abweichen. Dies wiederum ist umso mehr der Fall, je größer die Beträge der b_v - bzw. H-Koeffizienten der Nichtelektrolyte sind (Abschn. 3.2.3).

Je stärker gekrümmt $\bar{\phi}_{\text{Ideal}} = f(c)$ relativ zu $\bar{\phi}_{\text{Real}} = f(c)$ verläuft, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit, daß sich beide Kurven bei immer niedrigeren Konzentrationen schneiden.

Anders ausgedrückt bedeutet dies :

Zeigt in einem zwei hydrophobe Nichtelektrolyte enthaltenden System die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens eine mit einem Maximum verbundene zweite Nullstelle, dann liegen diese Nullstelle und das Maximum bei umso niedrigeren Konzentrationen, je größer der Betrag der Summe beider b_v - bzw. H-Koeffizienten der beiden Nichtelektrolyte ist.

Während die Lage eines Maximums damit gewissermaßen von einer Gleichheit der Funktionen $\phi_A = f(c)$ und $\phi_B = f(c)$ bezüglich ihres Verlaufes bei höheren Konzentrationen abhängt, sollte ein Maximum umso höher sein, je unterschiedlicher das volumetrische Verhalten beider Nichtelektrolyte ist. Je mehr nämlich die Eigenschaften zweier Verbindungen differieren, ein umso stärkeres Abweichen ihrer t-Lösung vom idealen Verhalten ist zu erwarten.

Dies spiegelt sich in der Größe des 1:1-Mischungsmolvolumens wider.

In der Tat ist die Höhe der Maxima proportional zum Betrag der Differenz der b_v - bzw. H-Koeffizienten der Nichteletkrolyte.

Zu den vorangegangenen Feststellungen führte die Analyse der Systeme mit

1.4-Butandiol / 1.6-Hexandiol,

Methanol / Butanol-1

und Äthandiol / 1.6-Hexandiol .

Aufgrund der dort gewonnenen Erkenntnisse war bei den Paaren

Äthandiol / 1.4-Butandiol (Abb.4-6)

und Glycerin / 1.4-Butandiol (Abb.4-7)

keine Nullstelle für $c < 2,0$ zu erwarten. Denn sowohl die Summe als auch die Differenz der b_v - bzw. H-Koeffizienten der entsprechenden Verbindungen ist deutlich kleiner als beim Paar Äthandiol/1.6-Hexandiol, dem Paar mit der bei der höchsten Konzentration liegenden 2. Nullstelle.

Die Werte der Tab. 4-2 sollen diese Schlußfolgerung verdeutlichen.

Tabelle 4-2

Nichteletkrolyte	1,Nst	1,Max	e,Max	ΣH	δH
1.4-Butandiol/1.6-Hexandiol	0,5	0,33	0,008	7,4	2
Methanol /Butanol-1	1,2	0,5	0,060	5,4	3,6
Äthandiol /1.6-Hexandiol	1,3	0,6	0,067	5,4	4
Äthandiol /1.4-Butandiol	-	-	-	3,4	2
Glycerin /1.4-Butandiol	-	-	-	2,4	3

1,Nst - Lage der 2. Nullstelle [mol/l],
 1,Max - Lage des Maximums [mol/l],
 e,Max - Höhe des Maximums [ml/mol],
 ΣH - Summe der H-Werte,
 δH - Differenz der H-Werte.

4.2.3 Abhängigkeit des Mischungs- b_v -Koeffizienten von den Eigenschaften der Nichtelektrolyte

4.2.3.1 Allgemeine Zusammenhänge

4.2.3.1-1 Definition des Mischungs- b_v -Koeffizienten

Die im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Konzentrationsabhängigkeiten des 1:1-Mischungsmolvolumens zeigen in den einzelnen Systemen zum Teil sehr unterschiedliches Verhalten. Allen Systemen ist jedoch gemeinsam, daß in verdünnten Lösungen V_M dem Betrag nach linear mit der Konzentration wächst. Für ein gegebenes System kann man daher folgende Beziehung formulieren :

$$V_{M,c} = (b_v)_M \cdot c \quad . \quad (38)$$

Der Proportionalitätsfaktor $(b_v)_M$ soll Mischungs- b_v -Koeffizient dieses Systemes genannt werden.

Damit wird aus Gl.(32) für die Abhängigkeit des Mischungsmolvolumens von der Zusammensetzung u und der Konzentration der t -Lösung :

$$V_{m,c} = 4 \cdot X_A \cdot X_B \cdot (b_v)_M \cdot c \quad . \quad (39)$$

4.2.3.1-2 Gültigkeitsbereich des linearen Zusammenhanges zwischen dem 1:1-Mischungsmolvolumen und der Konzentration

Bei einem gegebenen ternären System hängt der Gültigkeitsbereich der Beziehung (38) von den Gültigkeitsbereichen der Gl.(16), also von den Konzentrationen $c_{lin,max}$ der beiden Nichtelektrolyte ab. Die Abbildungen 4-5 bis 4-7 zeigen, daß Gl.(38) stets mindestens bis zur Konzentration $c_{lin,max}$ desjenigen Nichtelektrolyten erfüllt ist, der den kleineren Gültigkeitsbereich der Gl.(16) aufweist.

4.2.3.1-3 Interpretation des Mischungs- b_v -Koeffizienten

In einer die gelösten Stoffe A und B enthaltenden t-Lösung treten Wechselwirkungen zwischen folgenden Teilchen auf (das Zeichen $\leftrightarrow$ soll eine Wechselwirkung bedeuten) :

$(A \leftrightarrow A)$, $(B \leftrightarrow B)$, $(A \leftrightarrow B)$, $(A \leftrightarrow H_2O)$, $(B \leftrightarrow H_2O)$ und $(H_2O \leftrightarrow H_2O)$.

Neu gegenüber den Wechselwirkungen in den b-Lösungen sind Kräfte zwischen zwei gelösten Teilchen verschiedener Verbindungen $(A \leftrightarrow B)$.

Ideales Verhalten der t-Lösung ist zu erwarten, wenn die Wechselwirkungen $(A \leftrightarrow B)$ genauso groß sind wie das Mittel der Wechselwirkungen $(A \leftrightarrow A)$ und $(B \leftrightarrow B)$ in den b-Lösungen. Der Betrag des Mischungs- b_v -Koeffizienten gibt an, wie stark eine t-Lösung im verdünnten Bereich vom idealen Verhalten abweicht und ist damit ein direktes Maß für die Differenz zwischen den Kräften $(A \leftrightarrow B)$ und dem Mittel der Kräfte $(A \leftrightarrow A)$ und $(B \leftrightarrow B)$.

Gilt für die b-Lösungen

$$(A \leftrightarrow A) \sim b_{v,A}^*$$

$$\text{und} \quad (B \leftrightarrow B) \sim b_{v,B} \quad ,$$

dann kann man also für die entsprechende t-Lösung formulieren :

$$\left[(A \leftrightarrow B) - \frac{(A \leftrightarrow A) + (B \leftrightarrow B)}{2} \right] \sim (b_v)_M \quad (40)$$

und damit

$$(A \leftrightarrow B) \sim \left[\frac{b_{v,A} + b_{v,B}}{2} + (b_v)_M \right] \quad (41)$$

Der Mischungs- b_v -Koeffizient eines gegebenen Nichtelektrolytpaares hat stets das umgekehrte Vorzeichen wie das Mittel der

* $b_{v,A}$ ist der b_v -Koeffizient des Stoffes A.

b_v -Koeffizienten der reinen Komponenten (s. Meßergebnisse, Tab. 7-2). Daraus muß man aus Gl.(41) folgern, daß in verdünnten t-Lösungen die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen gelösten Teilchen geringer sind als das Mittel der entsprechenden Kräfte in den dazugehörigen b-Lösungen.

4.2.3.1-4 Ermittlung des Mischungs- b_v -Koeffizienten

Während das Kapitel 4.2.2 einen generellen Überblick über die möglichen Formen der Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens verschaffte, beschäftigt sich der Abschnitt 4.2.3 speziell mit dem verdünnten Konzentrationsbereich. Denn nur hier zeigen die untersuchten Systeme den einfachen linearen Zusammenhang zwischen V_M und c , mit dem Mischungs- b_v -Koeffizienten als Proportionalitätsfaktor. Weiteres Ziel ist es, die Abhängigkeit dieses Mischungs- b_v -Koeffizienten von den Eigenschaften der Nichtelektrolyte quantitativ zu formulieren.

Bei einem gegebenen System wurden dazu zwei Mischmessungen durchgeführt, und zwar bei der höchsten Konzentration, bei der Gl.(38) noch als gültig angenommen werden konnte.

$(b_v)_M$ ergibt sich dann als Steigung der Ausgleichsgeraden durch diese beiden Meßpunkte und den Nullpunkt. Dieses Verfahren erwies sich als das einfachste und genaueste. Die Streuung der Meßpunkte nämlich war gering, und Messungen bei niedrigeren Konzentrationen hätten wegen der kleineren Volumeneffekte größere Fehler nach sich gezogen.

4.2.3.1-5 Definition der Größen Δb_v und ΔH , in deren Abhängigkeit der Mischungs- b_v -Koeffizient überprüft wurde

Auf der Suche nach einer typischen Größe, mit der die Volumeneinflüsse eines Nichtelektrolyten auch in einem ternären System charakterisiert werden könnten, boten sich zwanglos der b_v -Koeffizient und der Hydrophobe Charakter H an.

Dabei kann man davon ausgehen, daß eine t-Lösung zweier Nichtelektrolyte mit gleichgerichteten Volumeneigenschaften (hydrophil - hydrophil oder hydrophob - hydrophob) umso geringere Abweichungen vom idealen Verhalten zeigt - $(b_v)_M$ umso kleiner ist -, je mehr sich die beiden Verbindungen ähneln, das heißt, je kleiner die Differenz ihrer b_v - bzw. H -Werte ist.

Bei einer t-Lösung zweier Substanzen mit entgegengesetzten Volumeneinflüssen (hydrophil - hydrophob, die beiden b_v - bzw. H -Werte haben also ungleiches Vorzeichen) liegen jedoch andere Verhältnisse vor. Verdünnt man die b-Lösung eines hydrophilen Stoffes, nimmt das scheinbare Molvolumen ab. Bei einem hydrophoben Stoff tritt aber das Gegenteil ein, das scheinbare Molvolumen steigt. Mischt man nun die b-Lösung einer hydrophilen Substanz mit der einer hydrophoben - das Mischem kann auch als gegenseitiges Verdünnen der beiden Lösungen aufgefaßt werden -, ist demnach ein umso geringerer Volumeneffekt zu erwarten, je kleiner die S u m m e der beiden b_v - bzw. H -Werte ist. Trotz völlig verschiedener Eigenschaften der beiden Nichtelektrolyte wird sich also hier die t-Lösung vermutlich dann ideal verhalten, wenn die Beträge der b_v - bzw. H -Koeffizienten gleich oder annähernd gleich groß sind.

Um den unterschiedlichen Verhältnissen bei t-Lösungen von Nichtelektrolyten mit gleich- und entgegengerichteten Volumeneffekten gerecht zu werden, wurden als Charakteristika einer die Nichtelektrolyte A und B enthaltenden t-Lösung folgende Größen definiert :

$$\Delta b_v = (|b_{v,A}| - |b_{v,B}|) \cdot \frac{b_{v,A}}{|b_{v,A}|} \quad (42)$$

und analog :

$$\Delta H = (|H_A| - |H_B|) \cdot \frac{H_A}{|H_A|} \quad (43)$$

Hierbei müssen stets die Bedingungen

$$|b_{v,A}| > |b_{v,B}| \quad \text{bzw.} \quad |H_A| > |H_B|$$

erfüllt sein.

Die Differenz der Beträge charakterisiert dabei, wie stark das System vermutlich vom idealen Verhalten abweicht, während der Faktor $b_{v,A}/|b_{v,A}|$ bzw. $H_A/|H_A|$ das Vorzeichen angibt.

Bei den Untersuchungen, wie der Mischungs- b_v -Koeffizient von den Größen Δb_v und ΔH abhängt, wurden folgende Ergebnisse erzielt.

4.2.3.2 Meßergebnisse

Die Tabelle 7-2 (Anhang) enthält die für insgesamt 66 Systeme ermittelten Größen $(b_v)_M$, Δb_v , ΔH und diejenige Konzentration c , bei der die zur Bestimmung von $(b_v)_M$ notwendigen Mischmessungen durchgeführt wurden.

In den Abbildungen 4-8 bis 4-11 sind die Funktionen

$$(b_v)_M = f(\Delta b_v) \quad \text{und} \quad (b_v)_M = f(\Delta H) \quad \text{graphisch dargestellt.}$$

Jene werden nachfolgend auch quantitativ wiedergegeben, wobei in t-Lösungen zweier hydrophiler, zweier hydrophober sowie einer hydrophilen und hydrophoben Verbindung unterteilt ist.

Einheiten: $(b_v)_M$ und b_v in $[10^{-3} \cdot l^2 \cdot mol^{-2}]$ und c in $[mol/l]$.

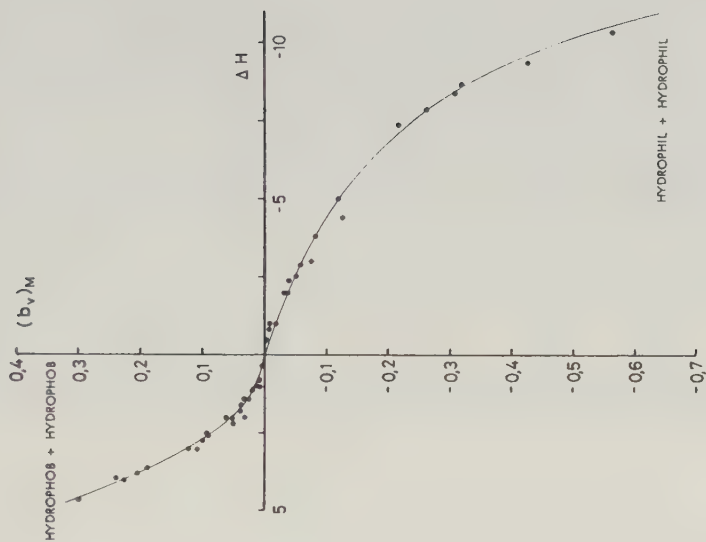


Abb. 4-9

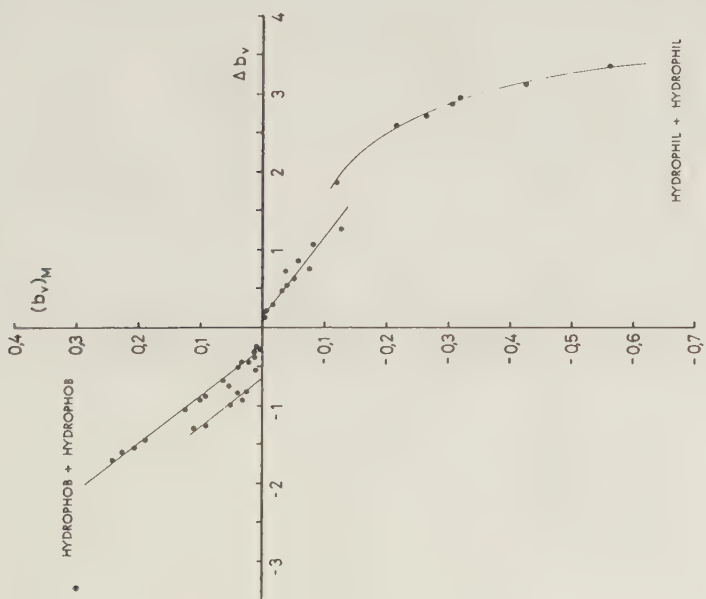


Abb. 4-8

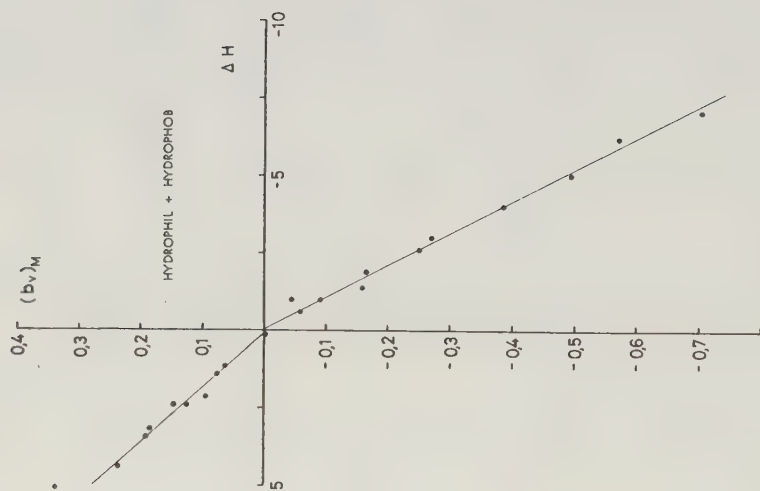


Abb. 4-11

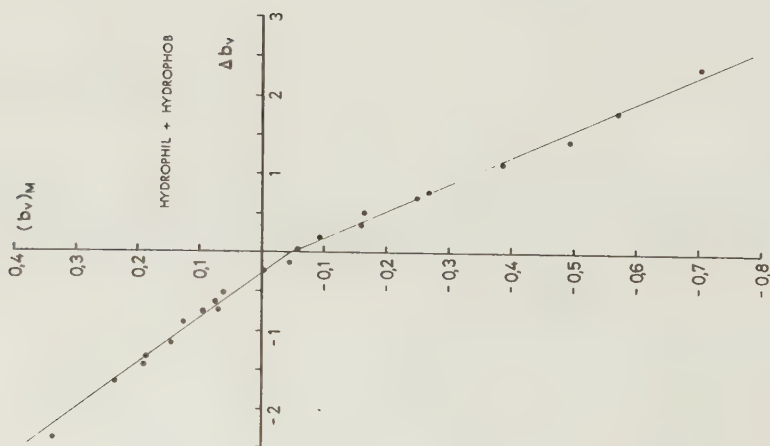


Abb. 4-10

4.2.3.3 Auswertung der Meßergebnisse

4.2.3.3-1 Ternäre Systeme mit 2 hydrophilen Nichtelektrolyten

Der Mischungs- b_v -Koeffizient ist stets negativ, das heißt, beim Vermischen der beiden b -Lösungen werden Volumenabnahmen beobachtet.

$(b_v)_M = f(\Delta b_v)$ läßt sich nicht für den gesamten vermessenen Bereich von Δb_v geschlossen darstellen, da bei $\Delta b_v \approx 1,5$ eine Unstetigkeit auftritt.

Für $\Delta b_v < 1,5$ kann ein linearer Zusammenhang zwischen $(b_v)_M$ und Δb_v formuliert werden :

$$(b_v)_M = 0,014 - 0,0974 \Delta b_v \quad (44)$$

(Residualstreuung $S = 0,01$).

Im Bereich $\Delta b_v > 1,5$ ergibt eine Langmuir-Funktion die beste Anpassung an die Meßwerte ($S = 0,012$) :

$$(b_v)_M = - \frac{0,129 \cdot \Delta b_v}{4,11 - \Delta b_v} \quad (45)$$

(Alle Systeme mit $\Delta b_v > 1,5$ enthalten Raffinose als eine der Mischungskomponenten.)

Im Gegensatz zur Abhängigkeit des Mischungs- b_v -Koeffizienten von Δb_v läßt sich $(b_v)_M = f(\Delta H)$ mit dem Hydrophoben Charakter H als typische Eigenschaft eines Nichtelektrolyten für sämtliche Systeme einheitlich wiedergeben :

$$(b_v)_M = \frac{0,25 \cdot \Delta H}{15,3 + \Delta H} \quad (46)$$

($S = 0,007$ für $|\Delta H| < 9$ und $S = 0,02$ für $|\Delta H| > 9$).

4.2.3.3-2 Ternäre Systeme mit 2 hydrophoben Nichtelektrolyten

Das Mischen der b-Lösungen ergibt Volumenzunahmen, der Mischungs- b_v -Koeffizient ist also positiv.

Wie Abb. 4-8 zeigt, verteilen sich die Meßpunkte auf zwei parallele Geraden, wenn man $(b_v)_M$ gegen Δb_v aufträgt. (Alle Systeme, deren Meßpunkte auf der unteren der beiden Geraden liegen, enthalten als eine Mischungskomponente eine Verbindung mit stark negativem b_v -Koeffizienten.) Da beide Geraden vollständig überlappen, kann man mit Hilfe der Größe Δb_v das Mischungsverhalten dieser Systeme quantitativ nicht beschreiben.

Analog den Systemen mit 2 hydrophilen Substanzen läßt sich jedoch $(b_v)_M$ als Funktion von ΔH eindeutig darstellen. Dabei ist $(b_v)_M$ dem Quadrat von ΔH proportional :

$$(b_v)_M = 0,014 \cdot (\Delta H)^2 \quad (S = 0,008) . \quad (47)$$

4.2.3.3-3 Ternäre Systeme mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Nichtelektrolyten

Das Vorzeichen des Mischungs- b_v -Koeffizienten kann positiv oder negativ sein und hängt von den Beträgen der b_v - bzw. H-Werte in den zugehörigen b-Lösungen ab. Bestimmend für das Vorzeichen wirkt sich die Verbindung mit dem betragsmäßig größeren b_v - bzw. H-Wert aus.

Im Gegensatz zu den Systemen mit zwei in ihrem Volumenverhalten gleichgerichteten Nichtelektrolyten läßt sich $(b_v)_M$ bei t-Lösungen einer hydrophoben und hydrophilen Substanz ausgezeichnet als Funktion sowohl von Δb_v als auch von ΔH wiedergeben. Unterteilt man dabei in die Bereiche Δb_v oder ΔH negativ einerseits und Δb_v oder ΔH positiv andererseits, lassen

sich durch die Meßpunkte der Abbildungen 4-10 und 4-11 folgende Ausgleichsfunktionen legen :

$$\Delta b_v < 0 \quad (S = 0,01): \quad (b_v)_M = -0,046 - 0,172 \cdot \Delta b_v \quad (48)$$

$$\Delta b_v > 0 \quad (S = 0,02): \quad (b_v)_M = -0,047 - 0,288 \cdot \Delta b_v \quad (49)$$

$$\Delta H > 0 \quad (S = 0,01^*): \quad (b_v)_M = -0,006 + 0,0567 \cdot \Delta H \quad (50)$$

$$\Delta H < 0 \quad (S = 0,02): \quad (b_v)_M = +0,006 + 0,0963 \cdot \Delta H \quad (51)$$

In der Darstellung $(b_v)_M = f(\Delta H)$ wird $(b_v)_M$ Null, wenn auch ΔH Null ist, während die Ausgleichsgerade in $(b_v)_M = f(\Delta b_v)$ die Abszisse bei $\Delta b_v \approx -0,3$ schneidet.

Das heißt, ein ternäres System mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Nichtelektrolyten verhält sich dann ideal, wenn die Hydrophoben Charaktere H der beiden Substanzen entgegengesetzt gleich groß sind, bzw. wenn der b_v -Koeffizient der hydrophoben Verbindung dem Betrag nach um 0,3 größer ist als jener der hydrophilen Verbindung.

4.2.3.4 Resümee zur Abhängigkeit des Mischungs- b_v -Koeffizienten von den Eigenschaften der Nichtelektrolyte

Der Mischungs- b_v -Koeffizient beschreibt gemäß Gl.(38) die Proportionalität zwischen dem 1:1-Mischungsmolvolumen $V_{M,c}$ und der Konzentration und ist ein Maß dafür, wie stark eine verdünnte t-Lösung vom idealen volumetrischen Verhalten abweicht. Er gibt damit an, inwieweit in einer t-Lösung Kräfte

* Nicht berücksichtigt wurde das System Glycerin/1.4-Butandiol.

zwischen verschiedenen gelösten Teilchen vom Mittel der Kräfte zwischen den gleichen Teilchen in den b-Lösungen abweichen. Die Untersuchungen zeigten, daß die Wechselwirkungen in den t-Lösungen stets geringer sind als das entsprechende arithmetische Mittel in den b-Lösungen.

Nur für Systeme mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Nichtelektrolyten läßt sich der Mischungs- b_v -Koeffizient als Funktion der b_v -Koeffizienten beider Nichtelektrolyte — ausgedrückt als Δb_v -Wert — wiedergeben.

Bei sämtlichen Systemen — also auch bei denen mit 2 hydrophoben oder 2 hydrophilen Verbindungen — kann man den Mischungs- b_v -Koeffizienten jedoch aus den Hydrophoben Charakteren H der Komponenten quantitativ bestimmen. Eine Beschreibung mit Hilfe von H-Werten scheint auch in Systemen mit einer hydrophilen und einer hydrophoben Substanz den Verhältnissen besser gerecht zu werden als mit b_v -Koeffizienten, denn ideales Verhalten wird vorhergesagt für ΔH gleich Null, während Δb_v unter dieser Bedingung den endlichen Wert -0,3 annimmt.

Der gemäß Gl.(20) definierte Hydrophobe Charakter H erweist sich damit als wesentlich geeigneter als der b_v -Koeffizient, um die Volumenverhältnisse in ternären Systemen quantitativ anzugeben.

Aus den Gleichungen (31) und (39) folgt für das mittlere scheinbare Molvolumen $\bar{\Phi}_{\text{real},c}$ einer aus n_A Molen des Nichtelektrolyten A und n_B Molen des Nichtelektrolyten B bestehenden (realen) t-Lösung mit dem Gesamtvolumen v :

$$\bar{\Phi}_{\text{real},c} = x_A \cdot \Phi_{A,c} + x_B \cdot \Phi_{B,c} + 4 \cdot x_A \cdot x_B \cdot (b_v)_M \cdot c \quad (52)$$

Dabei sind $c = (n_A + n_B)/v$, $x_A = n_A/(n_A + n_B)$, $x_B = n_B/(n_A + n_B)$ und $\phi_{A,c}$ bzw. $\phi_{B,c}$ die scheinbaren Molvolumen der Nichtelektrolyte in den b-Lösungen.

Den Mischungs- b_v -Koeffizienten $(b_v)_M$ eines gegebenen Nichtelektrolyt-Paares erhält man aus der gemäß Gl.(43) definierten Differenz der Hydrophoben Charaktere H beider Nichtelektrolyte über eine der Beziehungen (46), (47), (50) oder (51).

Die Gleichung (52) gilt bis zur Konzentration $c_{lin,max}$ des Nichtelektrolyten mit dem dem Betrag nach größeren b_v - bzw. H-Koeffizienten beider Mischungspartner.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von Hydroxylgruppen enthaltenen Nichtelektrolyten in binären und ternären Systemen mit Wasser als Lösungsmittel untersucht.

Seit etwa einem Jahrhundert ist man bestrebt, scheinbare Molvolumen von in Wasser gelösten Stoffen meßtechnisch zu erfassen, da jene Größe Rückschlüsse auf den molekularen Zustand in der Lösung zu ziehen gestattet.

Während diese Untersuchungen bei Elektrolyten in großem Umfang durchgeführt wurden, liegen entsprechende Arbeiten über Nichtelektrolyte praktisch nicht vor.

Von einer relativ großen Zahl von Nichtelektrolyten wurden zwar schon die scheinbaren Molvolumen Φ_0 bei unendlicher Verdünnung ermittelt, doch über die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens in verdünnten wäßrigen Lösungen lagen bisher nur wenige Veröffentlichungen vor und die dabei erzielten Ergebnisse waren außerdem mit großen Fehlern behaftet. Grund für die wenigen Publikationen über scheinbare Molvolumen von Nichtelektrolyten waren experimentelle Schwierigkeiten bei ihrer Ermittlung.

Denn die beim Verdünnen von Nichtelektrolyt-Lösungen auftretenden Volumeneffekte sind bedeutend kleiner und daher meßtechnisch schwerer zu erfassen als bei Elektrolyt-Lösungen, da die für die Volumeneffekte in Elektrolyt-Lösungen hauptsächlich verantwortlichen elektrostatischen Wechselwirkungskräfte bei den Nichtelektrolyt-Lösungen wegfallen.

Wegen dieser — für Nichtelektrolyt-Lösungen typischen — geringen Volumeneffekte ergaben die zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens angewandten

Methoden — Dichtemessungen verschieden konzentrierter Lösungen sowie die dilatometrische Methode — in verdünnten Lösungen erhebliche Streuungen der Meßpunkte. Dies verhinderte die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens exakt zu erfassen.

Zufriedenstellende Meßwerte in Nichtelektrolyte enthaltenden Systemen konnten daher nur gewonnen werden, wenn es gelang, die der Dichtemessung an Genauigkeit überlegene dilatometrische Meßtechnik noch erheblich zu verbessern.

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich daher zunächst mit der Verbesserung dieser Meßtechnik.

Dazu wurden

- umfangreiche konstruktive Änderungen am Dilatometer selbst vorgenommen,
- das Temperiersystem des Dilatometers wesentlich verbessert,
- die bisher visuell abgelesenen Meniskusverschiebungen in der Meßkapillare mit Hilfe eines optoelektronischen Meßwertaufnehmers registriert und schließlich
- der gesamte — mehrere Stunden dauernde — dilatometrische Meßvorgang vollautomatisiert.

Durch diese Maßnahmen konnten molare Volumenänderungen erstmalig derart genau ermittelt werden, daß die Unsicherheit der Bestimmung erst in der 3. oder 4. Stelle hinter dem Komma liegt (vorher erreichte Genauigkeit : maximal $\pm 0,01$ ml/mol). Damit waren die — bisher nicht vorhandenen — meßtechnischen Voraussetzungen geschaffen, die der Problematik der vorliegenden Arbeit entsprechenden Messungen äußerst kleiner Volumenänderungen mit hinreichender Präzision durchführen zu können.

In verdünnten wäßrigen Lösungen (binären Systemen) besteht zwischen dem scheinbaren Molvolumen Φ eines Nichtelektrolyten und seiner Konzentration c folgende lineare Beziehung :

$$\Phi = \Phi_0 + b_v \cdot c \quad , \quad (53)$$

mit Φ_0 , dem scheinbaren Molvolumen bei unendlicher Verdünnung und b_v , dem sogenannten b_v -Koeffizienten.

Da bei der Konzentration Null die gelösten Teilchen soweit voneinander entfernt sind, daß sie praktisch keine Kräfte mehr aufeinander ausüben, spiegeln Φ_0 -Werte im wesentlichen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel wider, während der b_v -Koeffizient als Maß für die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen untereinander angesehen werden kann.

Für insgesamt 23 Nichtelektrolyte (Alkohole mit maximal 6 Hydroxylgruppen, Saccharide und Harnstoff) wurden die Größen Φ_0 und b_v bestimmt.

Aus der Abhängigkeit der Φ_0 -Werte von der Kettenlänge der Verbindungen einzelner homologer Reihen wurden Φ_0 -Inkrementen ermittelt. Das heißt, es wurde überprüft, wie Φ_0 mit den charakteristischen Teilen und funktionellen Gruppen einer Verbindung zusammenhängt.

Aus insgesamt 7 gewonnenen Φ_0 -Inkrementen ließen sich die Φ_0 -Werte geradkettiger Alkohole, Dirole, Triole und höherer Alkohole sowie der vermessenen Saccharide mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ wiedergeben, ohne daß dabei stereochemische Besonderheiten berücksichtigt werden mußten.

Ein Vergleich der Φ_0 -Inkrementen untereinander zeigte,

- daß endständige Gruppen, wie sie als Methyl- oder $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppen in organischen Verbindungen häufig vorkommen, die Hydratation eines Stoffes in besonders starkem Maße beeinflussen und
- daß offenbar weniger der (hydrophobe) Alkylrest eines Nichtelektrolyten für seine Hydratation entscheidend ist, als vielmehr die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome schlechthin (Kettenlänge).

Von insgesamt 11 Verbindungen wurden erstmals die b_v -Koeffizienten experimentell erhalten.

Bei einem Vergleich der b_v -Koeffizienten der übrigen 12 untersuchten Nichtelektrolyte mit Werten aus der Literatur zeigte sich,

- daß in der Literatur die b_v -Koeffizienten oft erheblich zu klein angegeben werden und
- daß der Gültigkeitsbereich des linearen Zusammenhanges zwischen dem scheinbaren Molvolumen und der Konzentration allgemein als viel zu groß angenommen wird.

Die eigenen Untersuchungen ergaben, daß die oberste Konzentration des Gültigkeitsbereiches der Gleichung (53) umso niedriger liegt, je stärker der Nichtelektrolyt vom idealen Verhalten abweicht, je größer also der Betrag des b_v -Koeffizienten ist.

Die Feststellung verschiedener Autoren, das scheinbare Molvolumen hydrophiler Stoffe* sei in stark verdünnten Lösungen konzentrationsunabhängig, konnte nicht gestützt werden.

Der Zusammenhang zwischen dem b_v -Koeffizienten und der Molekülzusammensetzung eines Nichtelektrolyten ließ sich erstmalig quantitativ formulieren. Dies gelang durch die Einführung des **H y d r o p h o b e n C h a r a k t e r s H** eines Nichtelektrolyten.

H wurde folgendermaßen definiert :

$$H = (I - J) - 0,8 \frac{i}{z} + 2,7 \quad ,$$

* Hydrophiler Stoff: Stoff mit kleinem Kohlenwasserstoffanteil und relativ viel Hydroxylgruppen.

Hydrophober Stoff: Stoff mit überwiegendem Kohlenwasserstoffanteil.

mit I – der Anzahl der hydroxylgruppenfreien C-Atome,
 J – der Anzahl der OH-Gruppen,
 i – der Anzahl der CH_3 -Gruppen und
 Z – der Zahl der Kohlenstoffatome
 einer Verbindung.

Zwischen den b_v -Koeffizienten und den Hydrophoben Charakteren H wurden folgende Beziehungen erhalten :

Hydrophobe Verbindungen ($5 > H > 0$):

$$b_v = -0,2 \cdot H^{1,36}$$

Hydrophile Verbindungen ($H < 0$):

$$b_v = -0,2 \cdot H + 0,01 \cdot H^2$$

Aus 2 in Wasser gelösten Nichtelektrolyten bestehende ternäre Systeme wurden bezüglich ihres idealen Verhaltens analysiert. Das heißt, es wurde überprüft, inwieweit sich das mittlere scheinbare Molvolumen $\bar{V}$ zweier Nichtelektrolyte im ternären System additiv aus den scheinbaren Molvolumen in den entsprechenden binären Systemen zusammensetzt.

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Konzentrationen (zwischen 0,001 und maximal 2,0 mol/l) konnten dabei 3 Bereiche unterschieden werden :

1. Bei unendlicher Verdünnung verhalten sich sämtliche 66 untersuchten Systeme ideal.
2. In verdünnten Lösungen (zwischen $c = 0$ und $c \approx 0,25$) treten mit steigender Konzentration zunehmende Abweichungen vom idealen Verhalten auf, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen dem 1:1-Mischungsmolvolumen $V_{M,c}$ – bei einem gegebenen ternären System der Konzentration c gibt $V_{M,c}$

die molare Abweichung dieses Systemes vom idealen Verhalten an — und der Konzentration c gefunden wurde :

$$V_{M,c} = (b_v)_M \cdot c \quad .$$

$(b_v)_M$ ist der Mischungs- b_v -Koeffizient eines ternären Systemes. Seine Größe wurde als Maß dafür identifiziert, inwieweit in verdünnten t-Lösungen* die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen gelösten Teilchen vom Mittel der entsprechenden Kräfte in den dazugehörigen b-Lösungen* abweichen. Die Untersuchungen zeigten, daß die Wechselwirkungen in den t-Lösungen stets geringer sind als das entsprechende Mittel in den b-Lösungen.

3. Bei höheren Konzentrationen (oberhalb $c = 0,25$) wurden auch in Systemen mit zwei hydrophilen und Systemen mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Nichteinktrolyten weitgehend lineare Zusammenhänge zwischen V_M und der Konzentration beobachtet.

Systeme mit zwei hydrophoben Nichteinktrolyten zeigen dagegen starke Abweichungen von der Linearität. Es können dabei ein Maximum und eine 2. Nullstelle auftreten (erneutes ideales Verhalten).

Die Konzentration am Maximum und an der 2. Nullstelle ist umgekehrt proportional zum Betrag der Summe der b_v - bzw. H-Koeffizienten beider Nichteinktrolyte, während die Höhe des Maximums proportional zum Betrag der Differenz der b_v - bzw. H-Koeffizienten ist.

Bei einem gegebenen ternären System wurde die Konzentrationsabhängigkeit des 1:1-Mischungsmolvolumens sowohl direkt —

* b-Lösung: Aus Wasser und einem gelösten Stoff bestehendes binäres System.

t-Lösung: Aus Wasser und zwei verschiedenen gelösten Stoffen bestehendes ternäres System.

durch Mischmessungen zweier b-Lösungen — als auch indirekt — aus der Differenz zwischen der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren (realen) scheinbaren Molvolumens der realen t-Lösung und der unter der Voraussetzung idealen Verhaltens berechneten Konzentrationsabhängigkeit des mittleren (idealen) scheinbaren Molvolumens — erhalten.

Von den drei erwähnten Konzentrationsbereichen wurde ein besonderes Augenmerk auf die verdünnten Lösungen gerichtet :

Für das mittlere scheinbare Molvolumen $\bar{\Phi}_{\text{real},c}$ einer aus n_A Molen des Nichtelektrolyten A und n_B Molen des Nichtelektrolyten B bestehenden (realen) t-Lösung mit dem Gesamtvolumen v konnte folgende Beziehung aufgestellt werden :

$$\bar{\Phi}_{\text{real},c} = X_A \cdot \Phi_{A,c} + X_B \cdot \Phi_{B,c} + 4 \cdot X_A \cdot X_B \cdot (b_v)_M \cdot c \quad . \quad (54)$$

Dabei sind $c = (n_A + n_B)/v$, $X_A = n_A/(n_A + n_B)$, $X_B = n_B/(n_A + n_B)$ und $\Phi_{A,c}$ bzw. $\Phi_{B,c}$ die scheinbaren Molvolumen der Nichtelektrolyte in den b-Lösungen.

Gleichung (54) gilt bis zur Konzentration $c_{\text{lin,max}}$ des Nichtelektrolyten mit dem dem Betrag nach größeren b_v - bzw. H-Koeffizienten beider Mischungspartner.

Der Mischungs- b_v -Koeffizient $(b_v)_M$ eines gegebenen Nichtelektrolytpaares kann aus der Differenz

$$\Delta H = (|H_A| - |H_B|) \cdot \frac{H_A}{|H_A|}$$

der Hydrophoben Charaktere H beider Nichtelektrolyte ($|H_A| > |H_B|$) über folgende Beziehungen erhalten werden :

• Systeme mit 2 hydrophilen Nichteletkrolyten :

$$(b_v)_M = \frac{0,25 \cdot \Delta H}{15,3 + \Delta H}$$

Systeme mit 2 hydrophoben Nichteletkrolyten :

$$(b_v)_M = 0,014 \cdot (\Delta H)^2$$

Systeme mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Nichteletkrolyten :

$$\Delta H > 0 : \quad (b_v)_M = -0,006 + 0,057 \cdot \Delta H$$

$$\Delta H < 0 : \quad (b_v)_M = +0,006 + 0,096 \cdot \Delta H \quad .$$

Mit Hilfe der neu eingeführten Größe des Hydrophoben Charakters H eines Nichteletkrolyten konnten damit auch die Volumenverhältnisse in den ternären Systemen quantitativ angegeben werden. Mit dem die b-Lösungen beschreibenden b_v -Koeffizienten war dies dagegen nicht möglich gewesen.

Aufgrund der Tatsache, daß die Aussage der in dieser Arbeit neu definierten Größe des Hydrophoben Charakters eines Nichteletkrolyten an zahlreichen Systemen überprüft worden ist, kann man davon ausgehen, daß auch für bisher nicht untersuchte Systeme — die aber den in der vorliegenden Arbeit analysierten ähneln — dieser berechenbare Hydrophobe Charakter seine Bedeutung behält. Damit wird auf einfache Weise die Beschreibung von binären und ternären Nichteletkrolyt-Systemen (mit Wasser als Lösungsmittel) bezüglich ihres Volumenverhaltens möglich.

6. Literaturverzeichnis

1. Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie (1972)
2. Marignac, C.: Ann. Chim. (Paris) 22, 415 (1871)
3. Redlich, O., Rosenfeld, P.: Z. physik. Chem. A 155, 65 (1931)
4. Redlich, O., Rosenfeld, P.: Z. Elektrochem. 37, 705 (1931)
5. Redlich, O.: Naturwissenschaften 19, 251 (1931)
6. Millero, F.J.: Chem. Rev. 71, 147 (1971)
7. Wiese, G., Wunsch, J., Behrens, B.: Z. physik. Chem. N.F. 100, 113 (1976)
8. Redlich, O., Meyer, D.M.: Chem. Rev. 64, 221 (1964)
9. Redlich, O., Klinger, H.: Monatsh. Chem. 65, 137 (1934)
10. Gucker, F.T., Gage, F.W., Moser, Ch.E.: J. Am. Chem. Soc. 60, 2582 (1938)
11. Redlich, O.: J. Phys. Chem. 44, 619 (1940)
12. Edward, J.T., Farrel, P.G., Shahidi, F.: J. Chem. Soc. Faraday I 73, 705 (1977)
13. Franks, F., Ravenhill, J.R., Reid, D.S.: J. Sol. Chem. 1, 3 (1972)
14. Hoiland, H., Holvik, H.: J. Sol. Chem. 7, 587 (1978)
15. Shahidi, F., Farrel, P.G., Edward, J.T.: J. Sol. Chem. 5, 807 (1976)
16. Shahidi, F., Farrel, P.G., Edward, J.T.: J. Chem. Soc. Faraday I 73, 715 (1977)
17. Terasawa, S., Itsuki, H., Arakawa, S.: J. Phys. Chem. 79, 2345 (1975)

18. Cabani, S., Conti, G., Leopori, L.: J. Phys. Chem. 76, 1338 (1972)
19. Cabani, S., Conti, G., Leopori, L.: J. Phys. Chem. 78, 1030 (1974)
20. Joliceur, C., Lacroix, G.: Can. J. Chem. 54, 624 (1976)
21. Roux, G., Perron, G., Desnoyers, J.E.: Can. J. Chem. 56, 2808 (1978)
22. Roux, G., Perron, G., Desnoyers, J.E.: J. Sol. Chem. 7, 639 (1978)
23. DeVisser, C., Heuvelsland, W.J.M., Dunn, L.A.: J. Chem. Soc. Faraday I 74, 1159 (1978)
24. Franks, F.: J. Chem. Soc. Faraday I 73, 830 (1977)
25. Hoiland, H., Vikinstad, E.: Acta Chem. Scandinavica A 30, 182 (1976)
26. Hvidt, A., Moss, R., Nielsen, G.: Acta Chem. Scandinavica B 32, 274 (1978)
27. Young, T.F., Smith, M.: J. Phys. Chem. 58, 716 (1954)
28. Wirth, H.E.: J. Am. Chem. Soc. 59, 2549 (1937)
29. Wirth, H.E.: J. Am. Chem. Soc. 62, 1128 (1940)
30. Wirth, H.E., Collier, F.N.: J. Am. Chem. Soc. 72, 5292 (1950)
31. Klotz, I.M., Eckert, C.F.: J. Am. Chem. Soc. 64, 1878 (1942)
32. Wirth, H.E.: J. Am. Chem. Soc. 70, 462 (1948)
33. Wirth, H.E., Lindstrom, R.E., Johnson, J.N.: J. Phys. Chem. 67, 2339 (1963)
34. Wirth, H.E., LoSurdo, A.: J. Chem. Eng. Data 13, 226 (1968)
35. Wirth, H.E., Mills, W.L.: J. Chem. Eng. Data 13, 102 (1968)
36. Padova, J., Lewkowicz, I.: J. Chem. Phys. 65, 3611 (1976)
37. Bremner, R.W., Thompson, T.G., Utterback, C.L.: J. Am. Chem. Soc. 60, 2616 (1938)

38. Drucker, C.: Ark. Kemi, Mineral Geol. 14A, 1 (1941)
39. Friedmann, H.L.: J. Chem. Phys. 32, 1351 (1960)
40. Ingham, J.: J. Chem. Soc. 542, 19 (1917)
41. Ingham, J.: J. Chem. Soc. 2059, 2381 (1928)
42. Kozdon, A.: Bull. Acad. Pol., Sci., Ser. Sci. Chim. 16, 209 (1968)
43. Millero, F.J.: J. Phys. Chem. 72, 3209 (1968)
44. Wen, W.Y., Nara, K.: J. Phys. Chem. 71, 3907 (1967)
45. Wen, W.Y., Nara, K.: J. Phys. Chem. 72, 1137 (1968)
46. Wen, W.Y., Nara, K., Wood, R.H.: J. Phys. Chem. 72, 3048 (1968)
47. Zaslavskii, Q., Standel, E., Tavarov, V.: Z. Anal. Chem. 180, 241 (1929)
48. Zaslavskii, Q., Standel, E., Tavarov, V.: Z. Anal. Chem. 186, 171 (1930)
49. Welles, H., Kustek, M., Lindstrom, R.: J. Sol. Chem. 4, 391 (1975)
50. Welles, H., Lindstrom, R.: J. Sol. Chem. 5, 155 (1976)
51. Ward, G., Millero, F.J.: J. Sol. Chem. 3, 431 (1974)
52. Sangster, J., Teng, T.T., Lenzi, F.:
J. Sol. Chem. 5, 575 (1976)
53. Avedikian, L., Perron, G., Desnoyers, J.E.:
J. Sol. Chem. 4, 331 (1975)
54. Desrosiers, N., Desnoyers, J.E.: Can. J. Chem. 54, 3800 (1976)
55. DiPaola, G., Belleau, B.: Can. J. Chem. 56, 1827 (1978)
56. Kiyohara, O., Perron, G., Desnoyers, J.E.:
Can. J. Chem. 53, 3263 (1975)
57. Misra, P.P., Das, P.B.: Elektrochim. Acta 23, 1233 (1978)

58. Perron,G., Joly,D., Desnoyers,J.E.: Can. J. Chem. 56, 552 (1978)
59. DeVisser,C., Perron,G., Desnoyers,J.E.: J. Am. Chem. Soc. 99, 5894 (1977)
60. Wiese,G.: D.B.P. Anmeldung W 40274 III/12e
61. Kell,G.S.: J. Chem. Eng. Data 12, 66 (1967)
62. Wiese,G.: Diplomarbeit FU Berlin 1962/63
63. Jahr,K.F., Wiese,G., Uttech,R.: Fresenius Z. Anal. Chem. 241, 110 (1968)
64. Wiese,G., Böse,D.: Z. Naturforsch. 27b, 897 (1972)
65. Wiese,G., Böse,D.: Z. Naturforsch. 29b, 630 (1974)
66. Wiese,G., Hallstein,H.: Fresenius Z. Anal. Chem. 260, 111 (1972)
67. Wiese,G., Lang,H.: Fresenius Z. Anal. Chem. 255, 261 (1971)
68. Wiese,G., Wunsch,J.: Fresenius Z. Anal. Chem. 256, 113 (1971)
69. Wiese,G., Thiele,B.: Z. Anal. Chem. 270, 263 (1974)
70. Wiese,G., Pietsch,E., Nix,S.: Fresenius Z. Anal. Chem. 270, 104 (1974)
71. Wiese,G., Wunsch,J., Böse,D.: Fresenius Z. Anal. Chem. 272, 342 (1974)
72. Wiese,G., Wunsch,J.: Fresenius Z. Anal. Chem. 275, 119 (1975)
73. Wiese,G., Mannaa,A.: Fresenius Z. Anal. Chem. 293, 118 (1978)
74. Wiese,G., Mannaa,A.: Fresenius Z. Anal. Chem. 299, 257 (1979)
75. Wiese,G., Lang,H.: Z. Phys. Chem. N.F. 85, 24 (1973)
76. Wiese,G., Lang,H.: Z. Phys. Chem. N.F. 87, 324 (1973)

77. Wiese, G., Mannaa, A.: Z. Anal. Chem. 276, 359 (1975)
78. Wiese, G., Wunsch, J.: Fresenius Z. Anal. Chem. 275, 275 (1975)
79. Wunsch, J., Wiese, G.: Fresenius Z. Anal. Chem. 286, 207 (1977)
80. Wiese, G., Thiele, B.: Fresenius Z. Anal. Chem. 289, 272 (1978)
81. Thiele, B.: Dissertation FU Berlin 1976
82. Wunsch, J.: Dissertation FU Berlin 1976
83. Lang, H.: Dissertation FU Berlin 1972
84. Hallstein, H.: Dissertation FU Berlin 1971
85. Springer, Th.: Diplomarbeit FU Berlin 1975/76
86. Taylor, Bertrand: J. Sol. Chem. 3, 479 (1974)
87. Delben, Crescenzi: J. Sol. Chem. 7, 597 (1978)
88. Garrod, J.E., Herrington, T.M.: J. Phys. Chem. 74, 363 (1970)
89. Cabani, S., Conti, G., Leopori, L., Leva, G.: J. Phys. Chem. 76, 1343 (1972)
90. Valvo, Optoelektronische Bauelemente, Verlag Boysen und Maasch (1976)
91. AEG Telefunken, Optoelektronische Bauelemente 1976
92. Siemens, Optoelektronik Halbleiter 1975/76
93. Sabrowsky, L.: Schaltungen mit Fotohalbleitern, Frech-Verlag Stuttgart
94. Kirmaier, N., Reis, A.: G.I.T. Fachzeitschr. f. d. Laborat. Aug., 923 (1973)
95. Reis, A.: Institut f. Biomedizin. Technik, München
96. Kratky, O., Leopold, H., Stabinger, H.: Z. f. angew. Physik 27, 273 (1969)

97. DeVisser, C., Perron, G., Desnoyers, J.E.: Can. J. Chem. 55, 856 (1977)
98. Nakanishi, K., Kato, N., Muruyama, N.: J. Phys. Chem. 71, 814 (1967)
99. Neal, J.L., Goring, D.A.I.: Can. J. Chem. 48, 3745 (1970)
100. Dack, N.: Aust. J. Chem. 29, 779 (1976)
101. Hamilton, D., Stokes, R.H.: J. Sol. Chem. 1, 213 (1972)
102. Lewis, Randall: J. Am. Chem. Soc. 43, 1112 (1921)
103. Hertz, H.G.: Ber. Bunsenges. 68, 907 (1964)
104. Hertz, H.G., Zeidler, M.D.: Ber. Bunsenges. 68, 821 (1964)
105. Wicke, E.: Angew. Chem. 78, 1 (1966)
106. Nemethy, G., Scheraga, H.A.: Angew. Chem. 79, 260 (1967)
107. Neal, J.L., Goring, D.A.I.: J. Phys. Chem. 74, 658 (1970)
108. Holtzer, A., Emerson, M.F.: J. Phys. Chem. 73, 26 (1969)
109. Geiseler, Seidel: "Wasserstoff-Brückenbindung", Vieweg-Verlag, Reihe Wissenschaft (1977)

7. ANHANG

Tabelle 7-1

Stoff A	Stoff B	c	$V_{M,c}$
Glycerin	Sorbit	0,2	-0,014 ±0,002
		0,5	-0,038 ±0,0015
		1,0	-0,0745 ±0,0008
		1,5	-0,1129 ±0,0006
		2,0	-0,1505 ±0,0004
Glukose	Saccharose	0,15	-0,008 ±0,002
		0,3	-0,018 ±0,002
		0,5	-0,0285 ±0,0015
		0,75	-0,042 ±0,001
		1,0	-0,057 ±0,001
Saccharose	Harnstoff	0,05	-0,005 ±0,005
		0,1	-0,022 ±0,005
		0,15	-0,036 ±0,005
		0,2	-0,035 ±0,005
		0,3	-0,051 ±0,004
		0,4	-0,083 ±0,003
		0,5	-0,095 ±0,002
		0,6	-0,118 ±0,002
		0,7	-0,147 ±0,002
		0,8	-0,173 ±0,001
		0,9	-0,196 ±0,001
		1,0	-0,223 ±0,001
Äthandiol	1.4-Butandiol	0,05	0,004 ±0,006
		0,1	0,006 ±0,004
		0,15	0,008 ±0,003
		0,2	0,016 ±0,003
		0,25	0,018 ±0,0025
		0,3	0,020 ±0,002
		0,35	0,024 ±0,002
		0,4	0,025 ±0,002
		1,0	0,0485 ±0,0008
		2,0	0,0784 ±0,0004

Tab. 7-1 (Fortsetzung)

Stoff A	Stoff B	c	$V_{M,c}$	
Äthandiol	1.6-Hexandiol	0,05	0,008	$\pm 0,007$
		0,07	0,019	$\pm 0,007$
		0,1	0,020	$\pm 0,006$
		0,15	0,040	$\pm 0,005$
		0,2	0,045	$\pm 0,004$
		0,25	0,053	$\pm 0,003$
		0,3	0,056	$\pm 0,003$
		1,0	0,049	$\pm 0,001$
		2,0	-0,0973	$\pm 0,0005$
1.4-Butandiol	1.6-Hexandiol	0,15	0,003	$\pm 0,004$
		0,2	0,006	$\pm 0,003$
		0,25	0,008	$\pm 0,002$
		0,3	0,008	$\pm 0,002$
		1,0	-0,059	$\pm 0,001$
		2,0	-0,177	$\pm 0,001$
Methanol	Butanol-1	0,1	0,018	$\pm 0,006$
		0,2	0,039	$\pm 0,004$
		0,35	0,056	$\pm 0,002$
		0,5	0,061	$\pm 0,001$
		0,7	0,056	$\pm 0,001$
		0,9	0,037	$\pm 0,001$
Glycerin	1.4-Butandiol	0,1	0,006	$\pm 0,006$
		0,2	0,017	$\pm 0,004$
		0,3	0,020	$\pm 0,003$
		0,4	0,029	$\pm 0,002$
		1,0	0,061	$\pm 0,001$

Tab. 7-1 (Fortsetzung)

Stoff A	Stoff B	c	$V_{M,c}$	
Sorbit	1.4-Butandiol	0,1	-0,003	$\pm 0,005$
		0,2	-0,014	$\pm 0,004$
		0,3	-0,018	$\pm 0,004$
		0,4	-0,023	$\pm 0,003$
		1,0	-0,061	$\pm 0,001$
		2,0	-0,125	$\pm 0,003$
Saccharose	1.4-Butandiol	0,05	-0,008	$\pm 0,006$
		0,1	-0,030	$\pm 0,004$
		0,2	-0,049	$\pm 0,003$
		0,3	-0,078	$\pm 0,002$
		0,4	-0,107	$\pm 0,002$
		0,7	-0,194	$\pm 0,001$
		1,0	-0,283	$\pm 0,002$

c - Konzentration [mol/l],

$V_{M,c}$ - 1:1-Mischungsmolvolumen bei der Konzentration c [ml/mol].

Erläuterung zur Abb. 4-7b :

1. $\bar{\phi}_{\text{Ideal}}(\text{Gly} + 1.4) = f(c)$

2.
$$\left[\begin{array}{l} \bar{\phi}_{\text{Real}}(\text{Gly} + 1.4) = f(c) \\ + \bar{\phi}_{\text{Ideal}}(\text{Gly} + 1.4), 0 \\ - \bar{\phi}_{\text{Real}}(\text{Gly} + 1.4), 0 \end{array} \right]$$

3. $\bar{\phi}_{\text{Ideal}}(\text{Sor} + 1.4) = f(c)$

4.
$$\left[\begin{array}{l} \bar{\phi}_{\text{Real}}(\text{Sor} + 1.4) = f(c) \\ + \bar{\phi}_{\text{Ideal}}(\text{Sor} + 1.4), 0 \\ - \bar{\phi}_{\text{Real}}(\text{Sor} + 1.4), 0 \end{array} \right]$$

5. $\bar{\phi}_{\text{Ideal}}(\text{Sac} + 1.4) = f(c)$

6.
$$\left[\begin{array}{l} \bar{\phi}_{\text{Real}}(\text{Sac} + 1.4) = f(c) \\ + \bar{\phi}_{\text{Ideal}}(\text{Sac} + 1.4), 0 \\ - \bar{\phi}_{\text{Real}}(\text{Sac} + 1.4), 0 \end{array} \right]$$

Tabelle 7-2

Nichtelektrolyte		$(b_v)_M$	Δb_v	ΔH	c
<u>hydrophil</u>	<u>hydrophil</u>				
Sorbit	Glukose	-0,003 $\pm$ 0,003	0,13	-0,5	0,5
Glycerin	Erythrit	-0,0078 $\pm$ 0,0006	0,22	-1,0	1,0
Xylose	Glukose	-0,0084 $\pm$ 0,005	0,22	-0,8	0,5
Sorbit	Xylit	-0,016 $\pm$ 0,003	0,285	-1,0	0,5
Glycerin	Xylit	-0,032 $\pm$ 0,003	0,476	-2,0	0,5
Erythrit	Sorbit	-0,0368 $\pm$ 0,0008	0,54	-2,0	1,0
Sorbit	Saccharose	-0,038 $\pm$ 0,003	0,731	-2,4	0,5
Glycerin	Glukose	-0,051 $\pm$ 0,003	0,63	-2,5	0,5
Glukose	Saccharose	-0,057 $\pm$ 0,003	0,86	-2,9	0,5
Glycerin	Sorbit	-0,0752 $\pm$ 0,0002	0,761	-3,0	2,0
Xylose	Saccharose	-0,082 $\pm$ 0,003	1,082	-3,8	0,5
Saccharose	Raffinose	-0,12 $\pm$ 0,01	1,87	-5,0	0,3
Erythrit	Saccharose	-0,126 $\pm$ 0,003	1,27	-4,4	0,5
Sorbit	Raffinose	-0,216 $\pm$ 0,02	2,6	-7,4	0,3
Glukose	Raffinose	-0,264 $\pm$ 0,01	2,73	-7,9	0,3
Xylit	Raffinose	-0,306 $\pm$ 0,01	2,88	-8,4	0,3
Xylose	Raffinose	-0,318 $\pm$ 0,009	2,95	-8,7	0,3
Erythrit	Raffinose	-0,424 $\pm$ 0,01	3,14	-9,4	0,3
Glycerin	Raffinose	-0,561 $\pm$ 0,018	3,36	-10,4	0,3
<u>hydrophob</u>	<u>hydrophob</u>				
Butanol-1	t-Butanol	0,004 $\pm$ 0,008	-0,26	0,35	0,3
Methanol	1.3-Propandiol	0,008 $\pm$ 0,005	-0,24	0,8	0,5
1.5-Pentandiol	1.6-Hexandiol	0,01 $\pm$ 0,01	-0,54	1,0	0,25
Äthandiol	1.3-Propandiol	0,012 $\pm$ 0,003	-0,30	1,0	0,5
1.3-Propandiol	1.4-Butandiol	0,012 $\pm$ 0,004	-0,364	1,0	0,4
1.4-Butandiol	1.5-Pentandiol	0,013 $\pm$ 0,01	-0,38	1,0	0,25
Äthanol	Propanol-1	0,021 $\pm$ 0,005	-0,428	1,13	0,4
Propanol-1	t-Butanol	0,026 $\pm$ 0,009	-0,82	1,42	0,3
1.4-Butandiol	1.6-Hexandiol	0,033 $\pm$ 0,011	-0,92	2,0	0,25
Methanol	Äthanol	0,034 $\pm$ 0,003	-0,442	1,4	0,5
Äthanol	Äthandiol	0,038 $\pm$ 0,008	-0,50	1,6	0,5
Butanol-1	1.4-Butandiol	0,040 $\pm$ 0,013	-0,83	1,8	0,25
Äthanol	Butanol-1	0,05 $\pm$ 0,013	-0,993	2,2	0,25

Tabelle 7-2 (Fortsetzung)

Nichtelektrolyte		$(b_v)_M$	Δb_v	ΔH	c
1.3-Propandiol	1.5-Pentandiol	0,054 $\pm$ 0,009	-0,74	2,0	0,3
Äthandiol	1.4-Butandiol	0,063 $\pm$ 0,004	-0,663	2,0	0,4
Äthanol	t-Butanol	0,091 $\pm$ 0,009	-1,25	2,55	0,3
Methanol	Propanol-1	0,092 $\pm$ 0,003	-0,87	2,53	0,5
Propanol-1	Äthandiol	0,10 $\pm$ 0,01	-0,93	2,73	0,4
1.3-Propandiol	1.6-Hexandiol	0,11 $\pm$ 0,01	-1,28	3,0	0,3
Äthandiol	1.5-Pentandiol	0,125 $\pm$ 0,006	-1,04	3,0	0,35
Methanol	Butanol-1	0,19 $\pm$ 0,02	-1,435	3,6	0,2
Methanol	1.6-Hexandiol	0,206 $\pm$ 0,013	-1,52	3,8	0,25
Methanol	t-Butanol	0,241 $\pm$ 0,009	-1,69	3,95	0,3
Äthandiol	1.6-Hexandiol	0,226 $\pm$ 0,015	-1,58	4,0	0,2
Methanol	Pentanol-1	0,3 $\pm$ 0,1	-3,3	4,64	0,07
hydrophil	hydrophob				
Glycerin	Pentanol-2	0,337 $\pm$ 0,05	-2,38	5,08	0,15
Glycerin	1.6-Hexandiol	0,236 $\pm$ 0,013	-1,65	4,4	0,25
Erythrit	1.6-Hexandiol	0,190 $\pm$ 0,014	-1,43	3,4	0,25
Erythrit	Butanol-1	0,185 $\pm$ 0,012	-1,34	3,2	0,25
Xylit	1.6-Hexandiol	0,147 $\pm$ 0,02	-1,17	2,4	0,25
Erythrit	1.5-Pentandiol	0,126 $\pm$ 0,01	-0,89	2,4	0,3
Erythrit	Propanol-1	0,095 $\pm$ 0,005	-0,773	2,13	0,4
Glycerin	1.4-Butandiol	0,072 $\pm$ 0,009	-0,727	2,4	0,4
Xylit	1.5-Pentandiol	0,076 $\pm$ 0,01	-0,629	1,4	0,3
Xylit	Propanol-1	0,063 $\pm$ 0,005	-0,517	1,13	0,4
Sorbit	Propanol-1	-0,002 $\pm$ 0,006	-0,232	0,13	0,4
Saccharose	1.6-Hexandiol	-0,043 $\pm$ 0,013	-0,153	-1,0	0,25
Sorbit	1.4-Butandiol	-0,058 $\pm$ 0,005	0,034	-0,6	0,4
Sorbit	Äthanol	-0,091 $\pm$ 0,015	0,196	-1,0	0,4
Xylit	Methanol	-0,158 $\pm$ 0,001	0,353	-1,4	1,0
Glukose	Methanol	-0,164 $\pm$ 0,01	0,51	-1,9	0,5
Sorbit	Äthandiol	-0,25 $\pm$ 0,01	0,697	-2,6	0,5
Saccharose	1.4-Butandiol	-0,268 $\pm$ 0,005	0,765	-3,0	0,4
Saccharose	1.3-Propandiol	-0,386 $\pm$ 0,005	1,13	-4,0	0,5
Saccharose	Äthandiol	-0,494 $\pm$ 0,008	1,43	-5,0	0,4
Raffinose	Butanol-1	-0,57 $\pm$ 0,01	1,800	-6,2	0,25
Raffinose	Propanol-1	-0,704 $\pm$ 0,012	2,37	-7,27	0,25

Die vorliegende Dissertation wurde im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof.Dr.Dr. Günther Wiese angefertigt.

Herrn Professor Dr.Dr. Günther Wiese bin ich für seine freundliche Unterstützung und die mir zur Verfügung gestellten Mittel sehr dankbar.

Meinen lieben Eltern danke ich für all ihr Verständnis.

Lebenslauf

Am 2. September 1947 wurde ich als Sohn des Landgerichtsdirektors Willi Springer und seiner Ehefrau Klara, geborene Jendrzej, in Berlin geboren. Dort besuchte ich die Mühlenauschule, die Nordschule und das Schadow-Gymnasium, an dem ich am 23. Februar 1967 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1967 begann ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie. Die Diplom-Vorprüfung legte ich am 5. Februar 1970 und die Diplom-Hauptprüfung am 15. Juni 1976 ab. Meine Diplomarbeit " Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Dilatation bei der Neutralisation von ortho-Phosphorsäure " fertigte ich im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.Dr. Günther Wiese an. Ebenfalls unter seiner Leitung führte ich von Anfang 1977 bis Mitte 1982 die Arbeiten für die vorliegende Dissertation durch.

Von 1977 bis 1982 war ich am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin als wissenschaftlicher Assistent tätig.

